Über die Konstitution der hydroschwefligen Säure

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der Doktorwürde

genehmigt von der Philosophischen Fakultät

der Friedrich-Wilhelms-Universität

zu Berlin

von

Gertrude Elstner

aus Gelnhausen

Tag der Promotion: 6. Oktober 1930

Tag der Prüfung: 24. Juli 1930

1 9 3 0

Leopold Voss in Leipzig

470

Referenten:
Prof. Dr. BODENSTEIN
Prof. Dr. HABER

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Sonderdruck
aus der Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie
Band 191, Heft 4

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig 183

DEM ANDENKEN

MEINES LIEBEN VATERS

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41550822_0203

Die vorstehende Untersuchung wurde auf Anregung von Herrn Dr. O. von Deines im Physikalisch-Chemischen Institut der Universität Berlin ausgeführt. Ich spreche Herrn Dr. von Deines für sein stetes Interesse und die freundliche Förderung meiner Arbeit meinen aufrichtigsten Dank aus.

Herrn Prof. Dr. M. Bodenstein, dem Direktor des Institutes, bin ich für die Bereitstellung der Institutsmittel zu besonderem Dank verpflichtet.

Es ist bekannt, daß die Salze der hydroschwefligen Säure durch energische Reduktion von Bisulfitlösungen erhalten werden. Die charakteristischen Eigenschaften der Hydrosulfite stellte zuerst Schönbein[1]) fest. Er fand zugleich, daß die freie hydroschweflige Säure nicht beständig ist. Die richtige Molekularformel $Me_2S_2O_4$ stellte Bernthsen[2]) auf. Er widerlegte damit die bis dahin angenommene Wasserstoff enthaltende Formel $Me_2HS_2O_4$.

Die Zersetzung wäßriger Hydrosulfitlösungen untersuchte eingehend Jul. Meyer.[3]) Er fand, daß die Zersetzung bimolekular verläuft nach der Gleichung:

$$2Na_2S_2O_4 = Na_2S_2O_5 + Na_2S_2O_3.$$

Diese Reaktion wurde dann von K. und E. Jellinek[4]) physikalisch-chemisch untersucht, und ihr bimolekularer Charakter in wäßriger und in bisulfithaltiger Lösung bestätigt.

Über die Konstitution der Hydrosulfite bestehen verschiedene Ansichten.

Die von Jul. Meyer und C. Engler aufgestellte Formel[5])

$$\begin{array}{l} Na—SO_2 \\ \quad\quad | \\ Na—SO_2 \end{array}$$

wurde widerlegt durch den Einwand, daß bei der Oxydation von Hydrosulfit kein Dithionat entsteht.

Raschig[6]) stellte auf Grund der Darstellung der Hydrosulfite und als Analogie zu seinen Befunden bei den Sulfiten die Formel

---

[1]) Schönbein, Verhandl. d. Basler Naturf.-Ges. II, 15 (Januar 1858).

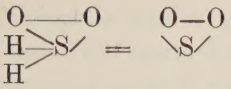
[2]) Bernthsen, Ber. **13** (1830), 2277—2283; **14** (1881), 438; Lieb. Ann. **208** (1881), 142—182.

[3]) Jul. Meyer, Z. anorg. Chem. **34** (1903), 43—61.

[4]) K. u. E. Jellinek, Z. physik. Chem. **93** (1919), 325.

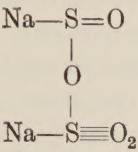
[5]) Jul. Meyer, Z. anorg. Chem. **34** (1903), 61.

[6]) Raschig, Schwefel- und Stickstoffstudien S. 287.



auf. Sie wird aber den Reaktionen der Hydrosulfite nicht gerecht, berücksichtigt z. B. nicht das Reduktionsvermögen.

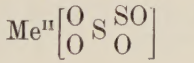
Allen Eigenschaften der Hydrosulfite am besten entspricht die von A. Binz[1]) aufgestellte und von mehreren Autoren[2]) gestützte Formel



In neuerer Zeit haben H. Bassett und R. G. Durrant[3]) zur Erklärung der roten Farbe angesäuerte Hydrosulfitlösungen, die allgemein der freien hydroschwefligen Säure zugeschrieben wird, neben der Binz'schen Formel $HO \cdot S \cdot O \cdot SO \cdot OH$ noch die Formel $(HO)_2S : SO_2$ aufgestellt und nehmen an, daß beide Formen im Gleichgewicht nebeneinander existieren.

Gegenstand der vorliegenden Arbeit ist eine Untersuchung zum Zwecke der Erweiterung der Vorstellung über die Konstitution der hydroschwefligen Säure. Sie gründet sich auf eine neu gefundene quantitative Zersetzung von Natriumhydrosulfit beim trockenen Erhitzen unter Luftabschluß und auf eine quantitativ untersuchte Zersetzung von Natriumhydrosulfid in 3 bis 6 normal salzsaurer Lösung.

Die Ergebnisse führen dazu, die Hydrosulfite als Komplexsalze im Sinne der Werner'schen Theorie aufzufassen, so daß SO als Neutralteil an Sulfit in koordinativer Bindung angelagert ist. Den Hydrosulfiten wird die Formel



zugeschrieben.

Der trockene Zerfall des Natriumhydrosulfits beim Erhitzen

Es wurde gefunden, daß Hydrosulfite in der Hitze einen charakteristischen Zerfall erleiden.

---

[1]) A. Binz, Ber. **37** (1904), 3549.

[2]) Bazlen, Ber. **38** (1905), 1067; Reinking, Dehnel, Labhardt, Ber. **8** (1905), 1069; Binz, Ber. **42** (1909), 381—384.

[3]) Bassett u. Durrant, Journ. chem. Soc. 1927, S. 1407—1412.

Erhitzt man nämlich trockenes, wasserfreies Natriumhydrosulfit, so erfährt es plötzlich bei etwa 190° eine Veränderung, bei der in kaum meßbarer Zeit unter gleichzeitiger, aber nur kurz andauernder Gelbfärbung große Mengen Schwefeldioxyd entwickelt werden, die sich durch die Salzmasse hindurchdrücken und wie aus kleinen Kratern aus ihr entweichen. Es zeigt sich, daß eine exotherme Zerfallsreaktion vorliegt, die immer schnell in wenigen Minuten von selbst zu Ende läuft, unabhängig davon, ob das Salz weiter erhitzt wird oder nicht. Das Ende der Reaktion ist durch Aufhören der Gasentwicklung gekennzeichnet. Der Rückstand entfärbt Indigo nicht mehr.

Bei den quantitativen Untersuchungen im Stickstoffstrom wurde gefunden, daß immer die gleiche Menge Schwefeldioxyd und zwar aus 2 Molen Natriumhydrosulfid fast 1 Mol SO_2 entwickelt wurde, daß der Rückstand im wesentlichen aus Sulfit und Thiosulfat bestand, und für 2 Mole Natriumhydrosulfit ein Zerfall nach der Gleichung

$$2\,Na_2S_2O_4 \longrightarrow SO_2 + Na_2SO_3 + Na_2S_2O_3 \qquad (1)$$

stattgefunden hatte.

Bei den Versuchen hatte eine geringe Menge Schwefeldioxyd trotz der kurzen Versuchsdauer unter dem Einfluß der Reaktionstemperatur mit den Zersetzungsprodukten in sekundärer Reaktion weiter reagiert. Es waren dabei Sulfat, wenig Schwefel, Thiosulfat und bei einem Präparat — es wurden Hydrosulfite verschiedener Herkunft verwendet — Spuren von Trithionat entstanden, so daß durch die Sekundärrekation das Reaktionsbild auf den ersten Blick etwas verwischt wurde.

Die Hydrosulfite erleiden also bei trockenem Erhitzen plötzlich eine ähnliche Umsetzung, wie sie nach Jul. Meyer in wäßriger Lösung nach der Gleichung

$$2\,Na_2S_2O_4 + H_2O = Na_2S_2O_3 + 2\,NaHSO_3$$

langsam stattfindet.

Die Zerfallsreaktion, deren kinetische Untersuchung noch aussteht, verläuft exotherm, denn bei einem mit etwa 5 g Hydrosulfit vorgenommenen qualitativen Versuch stieg die Temperatur in der bei 190° reagierenden Salzmasse um etwa 100°.

Die quantitative Untersuchung der Wärmetönung, die mit einer Berthelot'schen Bombe vorgenommen wurde, zeigte, daß auf 1 Mol Natriumhydrosulfit rund 10350 Cal geliefert wurden.

Die Reaktionstemperaturen waren weder im Schwefeldioxydstrom, noch, wenn die Zersetzung im Hochvakuum vorgenommen wurde, wesentlich von den im Stickstoffstrom beobachteten verschieden.

Die Zersetzung der Hydrosulfite im trockenen System geht bei Temperaturen bis zu etwa 190° mit geringer Geschwindigkeit vor sich. Bei den Temperaturen, die sich bereits der von 190° nähern, ist die Reaktionsgeschwindigkeit praktisch auch noch sehr gering, denn beim Erhitzen im Hochvakuum war vor der spontan eintretenden Reaktion nur ein Schwefeldioxyddruck von wenigen Millimetern zu bemerken.

Bei der Reaktionstemperatur von 190° wird die Reaktionsgeschwindigkeit bei der trockenen Zersetzung der Hydrosulfite praktisch unendlich groß, so daß ein Zerfall vorliegt, der vergleichbar ist mit dem einer explosiven Substanz.

Versuchsteil

1. Verwendete Präparate

Die Versuche zur Untersuchung des Zerfallsvorganges wurden mit zwei verschiedenen Natriumhydrosulfitpräparaten vorgenommen. Bei den ersten und meisten Versuchen wurde das käufliche Präparat der Firma Kahlbaum verwendet und dann noch die Zersetzung eines reineren, aber erst später zur Verfügung stehenden, von der I. G. Farbenindustrie gelieferten Präparates untersucht.

Die Zusammensetzung der beiden Präparate ist in den Tabb. 1 und 2, S. 6 angegeben. Ihr Reinheitsgrad wurde durch Titration mit ammoniakalischem Kupfersulfat nach der Vorschrift von K. Jellinek[1]) einmal, und zweitens auf Grund der Reduktion von ammoniakalischem Chlorsilber nach Seyewitz und Bloch[2]) ermittelt, und für das Kahlbaumpräparat als Mittelwert eine Reinheit von 87,5% und für das I. G.-Präparat eine Reinheit von 95% gefunden.

Als Verunreinigungen lagen in beiden Präparaten im wesentlichen Sulfat, Sulfit und Natriumchlorid vor; Thiosulfat wurde als Verunreinigung nicht festgestellt.

Der Gesamtschwefelgehalt wurde nach der Oxydation mit Bromwasser und konzentrierter Salpetersäure als Barium sulfat bestimmt und so für das Kahlbaumpräparat ein Gesamtschwefel von 1,89 Molen

[1]) K. Jellinek, Samml. chem. u. chem.-techn. Vortr. **17** (1912), 6.

[2]) Seyewitz u. Bloch, Bull. soc. chim. Paris (3) **35** (1906), 293—297.

Schwefel auf ein Molekulargewicht Hydrosulfit und für das I. G.-Hydrosulfit ein Gesamtschwefelgehalt von 2,03 Molen Schwefel pro Molekulargewicht gefunden.

Das als Verunreinigung vorliegende Sulfat wurde bei beiden Präparaten in der Weise bestimmt, daß eine bestimmte Menge Hydrosulfit durch Kochen mit verdünnter Salzsäure zersetzt, unter Luftabschluß alles Schwefeldioxyd abgeblasen und dann das Sulfat als Bariumsulfat bestimmt wurde.[1]) Es wurden für das Kahlbaumpräparat 0,05 und für das I. G.-Präparat 0,02 Mole Sulfat auf ein Molekulargewicht Substanz gefunden.

Für das Kahlbaumpräparat betrug der Gesamtoxydationstiter bei der Oxydation mit Jod für ein Molekulargewicht 5,34 Äquivalente Jod bzw. 2,67 Sauerstoffe. Demzufolge blieben für die Jodoxydation der Verunreinigungen $5{,}34 - (6 \times 0{,}875) = 0{,}09$ Äquivalente Jod, bzw. 0,045 Sauerstoff übrig. Da die Gesamtsulfatbestimmung nach der Jodoxydation ergab, daß nur Sulfit als jodverbrauchende Verunreinigung vorlag, waren 0,05 Mole Sulfit vorhanden.

Der Natriumchloridgehalt wurde aus der Bestimmung der Chlorionen als Chlorsilber ermittelt, das durch Fällung mit Silbernitrat aus der mit Salpetersäure zersetzten und vom Schwefel und Schwefeldioxyd befreiten Lösung einer bestimmten Menge Hydrosulfit erhalten wurde. Danach lagen im Kahlbaumpräparat 0,13% und in dem I. G.-Präparat 0,10% Natriumchlorid als Verunreinigung vor.

Bei dem reinerem I. G.-Präparat konnte das Sulfit als Rest bestimmt werden. Sein Wert betrug nach der Tabelle 2,3%. Diesen entsprachen 0,05 Mole Natriumsulfit auf 1 Molekulargewicht Hydrosulfit.

Tabelle 1

Zusammensetzung d. Kahlbaum-Präp.

Substanz	Mol./Molgew.	%
Gesamt-S.	1,89	—
$Na_2S_2O_4$	0,88	87,5
Na_2SO_4	0,05	4,1
Na_2SO_3	0,05	3,3
NaCl	—	0,1
Rest[2])	—	5,0

Tabelle 2

Zusammensetzung des I. G.-Präp.

Substanz	Mol/Molgew.	%
Gesamt-S.	2,03	—
$Na_2S_2O_4$	0,95	95,0
Na_2SO_4	0,02	1,6
Na_2SO_3	0,05	3,3
NaCl	—	0,1

[1]) Nach Jellinek, Samml. chem. u. chem.-techn. Vortr. **17** (1912), 6.

[2]) Der nach der Tabelle 1 bei dem Kahlbaumpräparat übrigbleibende Rest von 5% bestand aus Kristallwasser und Verunreinigungen, die keinen Schwefel enthielten und auch kein Jod verbrauchten.

Die Zersetzung der beiden Präparate wurde im Stickstoffstrom untersucht, und zwar wurde in den meisten Fällen besonders gereinigter Stickstoff der Firma Osram verwendet oder sonst der gewöhnliche Bombenstickstoff zur Entfernung des letzten Sauerstoffes über geheizte Kupferspiralen geleitet.

Innerhalb der Zersetzungstemperaturen zeigten die beiden Präparate nur geringe Unterschiede. Bei dem Kahlbaumpräparat setzte die Reaktion meistens bei etwa 180° und bei dem von der I. G. gelieferten Präparat bei etwa 195° mit Schwankungen bis etwa 5° ein.

2. Beschreibung der Versuche

Die quantitativen Versuche wurden mit etwa 10 g Ausgangssubstanz in Hartglas-Rundkolben von 200 cm^3 Inhalt vorgenommen. Durch einen doppelt durchbohrten Korken führte ein Gaseinleitungsrohr bis fast zur Oberfläche der Salzmasse. Durch ein Gasableitungsrohr wurden die flüchtigen Produkte in Absorptionsflaschen, bei einigen Versuchen in Jodlösung mit Thiosulfatvorlage, bei den meisten Versuchen in Natronlauge, geleitet.

Vor dem Erhitzen wurde durch Stickstoff alle Luft aus der Apparatur verdrängt und dann der Kolben in einem ganz schwachen Stickstoffstrom im Ölbad auf die Reaktionstemperatur erhitzt. Die Entwicklung der schwefligen Säure setzte jedesmal ganz plötzlich ein und war an der schnellen Folge der Gasblasen in den Vorlagen gut erkennbar. Die Salzmasse im Kolben wurde durch das entweichende Gas etwas aufgewirbelt. Das Ende der schnell verlaufenden Reaktionen war gut festzustellen, denn einmal hörte die Gasentwicklung ebenso plötzlich wie sie einsetzte, auch wieder auf, und gleichzeitig stieg infolgedessen im Einleitungsrohr die Vorlageflüssigkeit vorübergehend etwas zurück. Nachdem die Reaktion beendet war, wurde der durchgehende Stickstoffstrom zur Entfernung der schwefligen Säure etwas verstärkt und durch Fortnehmen des Ölbades das Reaktionsgefäß schnell abgekühlt, um sekundäre Umsetzungen der Reaktionsprodukte unter dem Einfluß der Hitze analog den von F. Foerster und G. Hamprecht[1]) beim Erhitzen von Pyrosulfiten beobachteten, so weit wie möglich zu vermeiden.

[1]) F. Foerster u. G. Hamprecht, Z. anorg. u. allg. Chem. 158 (1926), 277.

3. Bestimmung der Zersetzungsprodukte

a) Qualitativ:

Die beiden untersuchten Natriumhydrosulfit-Präparate lieferten bei der Zersetzung durch trockenes Erhitzen in der Hauptsache Schwefeldioxyd, Natriumsulfit und Natriumthiosulfat.

Als sekundäre Reaktionsprodukte wurden bei dem I. G.-Präparat Natriumthiosulfat und Natriumsulfat gefunden. Daneben traten Spuren von elementarem Schwefel auf, die aber beim Lösen des natriumsulfithaltigen Rückstandes sehr schnell unter Thiosulfatbildung verschwanden und höchstens bei der Beurteilung der Werte für Sulfit und Thiosulfat entsprechend zu berücksichtigen waren.

Bei dem Präparat von Kahlbaum wurden neben Thiosulfat und Sulfat mehr elementarer Schwefel und Spuren von Trithionat als Sekundärprodukte gefunden. Es wurde festgestellt, daß die Mengen des elementaren Schwefels von Feuchtigkeit und somit auch vom Kristallwassergehalt des verunreinigenden Natriumsulfates abhängig waren.

Die Lösungen der Rückstände reagierten auf Grund des Natriumsulfitgehaltes schwach alkalisch.

b) Quantitativ:

Analysenmethoden:

Das bei der Zersetzung entstandene Schwefeldioxyd wurde jodometrisch bestimmt.

Zur Kontrolle, daß nur Schwefeldioxyd als jodverbrauchende Substanz in die Vorlagen überging, wurde bei einem Versuch das entweichende Gas in Jodlösung geleitet und neben dem Jodverbrauch auch die entstandene Schwefelsäure als $BaSO_4$ ermittelt und entsprechende Übereinstimmung gefunden.

Die Bestimmung der einzelnen Bestandteile des Rückstandes wurde im wesentlichen nach der Methode von Kurtenacker und Goldbach[1]) ausgeführt. Danach wurde, da Sulfid nicht vorlag, durch den Gesamtjodverbrauch die Summe des Jodverbrauches für Sulfit und Thiosulfat bestimmt, Thiosulfat aus dem Jodverbrauch bei Gegenwart von Formaldehyd, der das Sulfit der Oxydation durch Jod entzieht, erhalten und Sulfit dann berechnet.

Das Sulfat wurde nach der besagten Methode durch tropfenweisen Zusatz von $^1/_{10}$ molarer Bariumchloridlösung aus der kalten, schwach essigsauren Lösung des Rückstandes gefällt, nachdem vor-

[1]) Kurtenacker u. Goldbach, Z. anorg. u. allg. Chem. **166** (1927), 177.

her alles Sulfition an Formaldehyd gebunden und alles Thiosulfat durch Jod aufoxydiert worden war. Der Bariumsulfatniederschlag wurde nach 2 Stunden abfiltriert.

Da die Sulfatbestimmungen bei den einzelnen Analysen des Rückstandes verhältnismäßig die größten Schwankungen ergaben, wurde, um die bei der Methode von Kurtenacker und Goldbach störende Wirkung des Trithionates auszuschalten, noch nach anderen Bestimmungsmethoden gesucht. Die Benzidinmethode war wegen der Gegenwart von Thiosulfat nicht anwendbar. Es wurde daher bei einigen Versuchen so verfahren, daß der Gesamt-Bariumniederschlag aus neutraler Lösung, der Sulfat, Sulfit und Thiosulfat enthielt, mit starker Salzsäure gekocht wurde. Dabei zersetzte sich alles Thiosulfat und Sulfit, der ausgefallene und mit Bariumsulfat abfiltrierte Schwefel verbrannte dann beim Glühen. Die Werte dieser Methode stehen mit den nach Kurtenacker und Goldbach gefundenen in hinreichender Übereinstimmung. Außerdem wurde bei einem Versuch das Sulfat als Strontiumsulfat ermittelt. Dabei störte das Thiosulfat nicht, da Strontiumthiosulfat leicht löslich ist. Aus neutraler Lösung wurde mit überschüssigem Strontiumchlorid das Sulfat und ein Teil des Sulfits gefällt, und durch Digerieren des Niederschlages mit wenig heißer verdünnter Salzsäure das Sulfit aus ihm entfernt, das Sulfat dann filtriert, ausgewaschen, geglüht und gewogen. Auch das Resultat dieser Bestimmung stimmte gut mit den obigen überein.

Das im Kahlbaumpräparat entstandene Trithionat wurde ebenfalls nach der Methode von Kurtenacker und Goldbach bestimmt. Die Bestimmung gründet sich auf die Umsetzung, die Polythionate bei der Einwirkung von Sulfid entsprechend der Gleichung

$$S_nO_6'' + S'' = (n\text{-}3)\,S + 2\,S_2O_3''$$

erleiden. Die Ermittlung des dabei neu entstehenden Thiosulfates ergibt die Menge Polythionat.

Zur Kontrolle für den Trithionatwert und zugleich auch für den Wert des Thiosulfates und des Sulfates wurden noch für das Kahlbaumpräparat, für das ja allein die Bestimmung des Trithionates in Frage kam, Analysen nach der auf S. 11 angegebenen Methode von Feld und Sander[1]) vorgenommen.[2])

---

[1]) Feld u. Sander, Z. angew. Chem. **24** (1911), 293; **29** (1916), 11.

[2]) Die Analysen konnten keinen Aufschluß darüber geben, ob das Trithionat ursprünglich als solches in der trockenen Substanz vorgelegen hat,

Der elementare Schwefel, der nur bei dem Kahlbaumpräparat zu berücksichtigen war, konnte nicht nach der Methode von KURTENACKER und GOLDBACH analysiert werden, da er zum größten Teil aus der Salzmasse herausdestilliert war und sich am Kolbenhals niedergeschlagen hatte. Er konnte nur als Restschwefel bestimmt werden.

Quantitative Bestimmung der Zersetzungsprodukte

Da bei der Ermittlung der entstandenen Zersetzungsprodukte zunächst überhaupt nicht einmal feststand, ob es sich bei der Reaktion um einen stets reproduzierbaren Zerfall, bei dem immer etwa dieselben Mengen Zerfallsprodukte entstanden, handelte, mußte festgestellt werden, wieviel von den einzelnen Zerfallsprodukten pro Molekulargewicht Ausgangssubstanz entstand, und wie groß der jeweils erhaltene Rückstand mengenmäßig war. Erst dann war es möglich, eine Reaktionsgleichung aufzustellen.

Analysen des Rückstandes beim Kahlbaumpräparat

Zur Bestimmung des Rückstandes wurde der im Reaktionskolben verbliebene Teil vorsichtig herausgeschüttet, gewogen und sein Jodverbrauch festgestellt. Zur Bestimmung des geringen noch im Kolben haftenden Restes wurde dieser dann mit einer bestimmten Menge einer bekannten Jodlösung ausgespült und aus dem Jodverbrauch die Rückstandsmenge ermittelt, die noch zu der durch Wägung erhaltenen zu addieren war. Es zeigte sich, daß einmal 86,0% und einmal 86,2% Rückstand entstanden waren. Demzufolge konnten die Analysenergebnisse, die zunächst für ein Gramm Rück-

---

oder ob es sekundär durch Abbau von Pentathionat oder Tetrathionat durch das gegenwärtige Sulfit nach den Gleichungen

$$S_5O_6'' + 2\,SO_3'' = S_3O_6'' + 2\,S_2O_3''$$
$$S_4O_6'' + \;\; SO_3'' = S_3O_6'' + \;\; S_2O_3''$$

entstanden ist. Die Frage hätte durch die Bestimmung der Ergebnisse des Jodverbrauches geklärt werden können, wenn man einmal die trockene Substanz und zweitens die Lösung des Rückstandes in überschüssiges Jod gegeben hätte. Dann hätte bei Gegenwart von Penta- und Tetrathionat im ersteren Falle ein höherer Jodverbrauch gefunden werden müssen als bei der Titration der Lösung, da in ihr auf Grund der obigen Gleichungen an Stelle von Sulfit Thiosulfat mit dem halben Jodverbrauch getreten wäre. Bei den geringen Mengen des in Frage kommenden Polythionates lagen die zu erwartenden Unterschiede aber innerhalb der Schwankungen der Ergebnisse.

Von dem gefundenen Trithionat wird angenommen, daß es direkt, d. h. nicht über höhere Polythionate entstanden ist.

stand festgestellt wurden, durch Multiplikation mit 0,861 als Faktor auf 1 g Ausgangssubstanz umgerechnet werden. Die Bestimmung der Einzelbestandteile des Rückstandes ergab folgende Resultate:

Der Gesamtoxydationstiter bei 8 verschiedenen Bestimmungen ergab im Mittel 1,006 Äquivalente Jod auf den Rückstand von einem Molekulargewicht Natriumhydrosulfit. Die einzelnen Werte sind in Tabelle 3 angegeben.

Tabelle 3

Äquivalentes Gesamtjod pro Molekulargewicht $Na_2S_2O_4$								Mittel
0,999	1,010	0,981	1,016	0,980	1,017	1,036	1,009	1,006

Bei Gegenwart von Formaldehyd wurde, auf Grund der in Tabelle 4 wiedergegebenen Analysenresultate, im Mittel ein Jodverbrauch von 0,467 Äquivalenten Jod pro Molekulargewicht Hydrosulfit gefunden.

Tabelle 4

Äquivalentes Jod pro Molekulargewicht $Na_2S_2O_4$ bei Gegenwart von Formaldehyd

0,423	0,429	0,502	0,515	im Mittel 0,467

Die beiden Jodtitrationen ergaben, daß in dem Rückstand von einem Molekulargewicht 0,47 Mole Thiosulfat und 0,27 Mole Sulfit entstanden waren.

Eine Titration des Rückstandes mit Salzsäure und Methylorange als Indikator ergab bei einem Salzsäureverbrauch von 0,253 Äquivalenten, bezogen auf den Rückstand von einem Molekulargewicht, daß aller Sulfitschwefel als Na_2SO_3 und nicht als Pyrosulfit vorlag.

Die im Rückstand befindliche Sulfatmenge betrug im Mittel 0,21 Mole Sulfat pro Molekulargewicht Hydrosulfit. Die einzelnen Sulfatbestimmungen sind in Tabelle 5 zusammengestellt.

Tabelle 5

Mole Na_2SO_4 pro Molekulargewicht $Na_2S_2O_4$							Mittel
1	2	3	4	5	6	7	
0,198	0,203	0,191	0,203	0,242	0,204	0,227	0,208

Die beiden ersten Werte dieser Tabelle wurden nach der Vorschrift von Kurtenacker und Goldbach erhalten, die Werte 4, 5 und 6 wurden als Bariumsulfat bestimmt[1]) und der letzte als Strontiumsulfat erhalten.

[1]) S. Seite 8.

Die Bestimmung der geringen Mengen des bei der Zersetzung herausdestillierten, elementaren Schwefels, der im Kolbenhals saß, ergab maximal 0,06 Mol Schwefel pro Molekulargewicht Hydrosulfit. Das Resultat wurde gefunden als Differenz des Gesamtschwefelgehaltes des Rückstandes, der nach Aufoxydation mit rauchender Salpetersäure als Bariumsulfat ermittelt wurde, und der Summe der Schwefelgehalte der einzelnen Bestandteile.

Die Untersuchung des Rückstandes des zunächst zur Verfügung stehenden Kahlbaumpräparates ergab einen Trithionatgehalt, der sich auf 0,02 Mole auf 1 Molekulargewicht Ausgangssubstanz berechnete. Die Resultate der Trithionatbestimmung sind in Tabelle 6 angegeben.

Tabelle 6

Mole $Na_2S_3O_6$ pro Molekulargewicht $Na_2S_2O_4$

0,035	0,020	0,013	im Mittel: 0,022

Der erste Wert wurde nach der Vorschrift von Kurtenacker und Goldbach erhalten, und die beiden letzten wurden nach der Umsetzung mit Mercurichlorid nach der Methode von Feld und Sander ermittelt. Nach dieser Methode entstehen beim Erwärmen mit $HgCl_2$ aus je 1 Mol Polythionat 4 Äquivalente Säure und $2\,SO_4''$ und aus 1 Thiosulfat 2 Äquivalente Säure und $1\,SO_4''$ nach den Gleichungen:

$$2\,S_3O_6'' + 3\,HgCl_2 + 4\,H_2O = Hg_3S_2Cl_2 + 4\,Cl' + 8\,H^{\cdot} + 4\,SO_4''$$
$$2\,S_4O_6'' + 3\,HgCl_2 + 4\,H_2O = Hg_3S_2Cl_2 + 4\,Cl' + 8\,H^{\cdot} + 2\,S + 4\,SO_4''$$
$$2\,S_5O_6'' + 3\,HgCl_2 + 4\,H_2O = Hg_3S_2Cl_2 + 4\,Cl' + 8\,H^{\cdot} + 4\,S + 4\,SO_4''$$
$$2\,S_2O_3'' + 3\,HgCl_2 + 4\,H_2O = Hg_3S_2Cl_2 + 4\,Cl' + 4\,H^{\cdot} + 2\,SO_4''$$

Es wurde bei einem Versuch das auf diese Weise gebildete Sulfation als Bariumsulfat bestimmt und bei einem anderen Versuch die entstandene Säure mit 1/10 n-Lauge titriert. Das Sulfatresultat war abhängig von der Summe von Sulfat-, Polythionat- und Thiosulfatgehalt des Rückstandes, das Säureresultat nur von der Summe von Polythionatgehalt und Thiosulfatgehalt. Für den Sulfatwert wurden 0,714 Mol gefunden; das bedeutet, daß bei Berücksichtigung des ursprünglich vorgelegenen Sulfates (vgl. Tabelle 5) 0,714 — 0,208 = 0,506 Mole Schwefelsäure aus Polythionat und Thiosulfat entstanden waren. Bei Berücksichtigung des nach Tabelle 2 gefundenen Thiosulfatgehaltes blieben 0,506 — 0,467 = 0,039 Mole Schwefelsäure, die aus 0,02 Molen Trithionat entstanden sein mußten.

Die Bestimmung der bei dem Umsatz mit $HgCl_2$ gebildeten Säure wurde durch Titration mit 1/10 n-Kalilauge bei Gegenwart von Methylorange vorgenommen und für den Rückstand von einem Molekulargewicht ein Verbrauch von 0,732 Äquivalenten Alkali festgestellt. Bei Berücksichtigung des vorliegenden Na_2SO_3-Titers kam also auf ein Molekulargewicht Ausgangssubstanz ein Säuretiter von 0,732 + 0,253 = 0,985 Äquivalenten. Da 0,934 Äquivalente auf die vorliegenden 0,467 Mole Thiosulfat zurückzuführen waren, blieben noch 0,051 Äquivalente übrig, denen 0,013 Mole Trithionat entsprochen haben mußten.

Die Bestimmungen der entwickelten Schwefeldioxydmengen ergaben, daß aus einem Molekulargewicht Kahlbaumhydrosulfit 0,34 Mol SO_2 entstanden waren. Die Jodtitrationen einer größeren Reihe von Versuchen zeigten, wie aus Tabelle 7 zu ersehen ist, keine erheblichen Unterschiede.

Tabelle 7

Jodverbrauch der Vorlage in Äquivalent Jod pro Molekulargewicht Hydrosulfit

1	2	3	4	5	
0,682	0,685	0,679	0,643	0,674	im Mittel 0,674

Bei dem Versuch 5 ergab die Bestimmung der nach der Jodoxydation entstandenen Schwefelsäure als $BaSO_4$, daß 0,336 Mole Schwefelsäure entstanden waren.[1])

[1]) Schon vor dem Eintritt der plötzlichen Gasentwicklung und während des ganzen Versuches wurde das Entweichen minimaler Mengen eines Gases von penetrantem, mercaptaähnlichem, aber sehr scharf ätzendem Geruch, ähnlich dem, wie er bei angesäuerten Thiosulfatlösungen ganz schwach wahrzunehmen ist, festgestellt. Dieser Geruch trat bei dem Präparat der Firma Kahlbaum stark, dagegen bei dem besseren I. G.-Präparat nur ganz minimal auf.

Am Anfang der Arbeiten glaubten wir, daß dieses übelriechende Gas als neue Schwefelsauerstoffverbindung anzusehen und herauszudestillieren sei.

Es wurden zahlreiche Versuche im Hochvakuum vorgenommen, bei denen die gasförmigen Produkte ausgefroren wurden. Durch Aufnahme der Dampfdruckkurve des gasförmigen Destillates wurden aber keine Unterschiede gegen die Dampfdruckkurve des reinen Schwefeldioxyds gefunden, und Molekulargewichtsbestimmungen des Destillates ergaben auch nur Schwefeldioxyd. Schwefelabsatz wurde nicht beobachtet. Bei einigen Versuchen war das ausgefrorene Destillat allerdings schwach gelb gefärbt; die Analyse ergab Schwefeldioxyd und Spuren von Schwefel.

Es zeigte sich, daß das übelriechende Gas weder von Wasser, noch von Jodlösung und Natronlauge wesentlich absorbiert wurde.

Die Nebeneinanderstellung der Analysenresultate für das Kahlbaumpräparat ergab also, daß durch die beim Erhitzen des trockenen Praparates spontan eintretende und von selbst zu Ende laufende Zersetzung für ein Molekulargewicht Ausgangssubstanz ein Zerfall in die in Tabelle 8 angegebenen Produkte stattgefunden hatte.

Tabelle 8

Zerfallsprodukte des Kahlbaumpräparates in Molen pro Molekulargewicht

SO_2	Na_2SO_3	$Na_2S_2O_3$	Na_2SO_4	$Na_2S_3O_6$	S	S-Summe
0,34	0,27	0,47	0,21	0,02	0,06	1,87

Nachdem auf diese Art festgestellt worden war, daß eine Zerfallsreaktion mit feststehenden, reproduzierbaren Mengen Zerfallsprodukten vorlag, wurde das 95%ige Natriumhydrosulfitpräparate der I. G. in vollständigem Analysengang untersucht.

Die Resultate zeigt Tabelle 9 an. Bei den Versuchen 1 und 2 wurden die Mengen der entwickelten Schwefeldioxydes und der Gesamtschwefelgehalt des Rückstandes festgestellt. Bei Versuch 3 wurden die einzelnen Zersetzungsprodukte nach Kurtenacker und Goldbach ermittelt und der Gesamtschwefelgehalt der Lösung des Rückstandes bestimmt.

Tabelle 9

Zerfallsprodukte des I. G.-Präparates in Molen pro Molekulargewicht

Nr.	SO_2	Na_2SO_3	$Na_2S_2O_3$	Na_2SO_4	S	S-Summe
1	0,38		1,60 S			1,98
2	0,41		1,56 S			1,97
3	0,39	0,29	0,57	0,18	Spuren	2,01
			1,62			

Zur Bestimmung seiner Menge wurde ein Versuch im CO_2-Strom vorgenommen, bei dem alles entweichende Gas in einem Azotometer über Kalilauge aufgefangen wurde. Dabei wurde SO_2 und CO_2 absorbiert. Ein Gasrest nahm bei 16,1499 g Ausgangssubstanz 9 cm^3 ein, was bei einem Molekulargewicht Hydrosulfit nur rund $^3/_{100}$ Molen Gas entsprochen hätte. Am folgenden Tag war das Volumen auf den dritten Teil gesunken, das Gas hatte also doch anscheinend mit der Kalilauge langsam reagiert. Dabei war auffällig, daß das Absperrquecksilber des Azotometers eine geringe Sulfidschicht zeigte, während sonst in den Vorlagen Schwefelwasserstoff nicht nachgewiesen wurde.

Der beschriebene üble Geruch wird Spuren von Persulfiden und eventuell Estern von Thioalkoholen zugeschrieben.

4. Ergebnisse

Beim trockenen Erhitzen hatte also nach den obigen Befunden für ein Molekulargewicht Kahlbaumhydrosulfit und für ein Molekulargewicht I. G.-Hydrosulfit eine Umwandlung nach den folgenden Gleichungen stattgefunden:

Für das Kahlbaumpräparat:

$$1\ \text{Mol.-Gew.} = 0{,}34\ SO_2 + 0{,}27\ Na_2SO_3 + 0{,}47\ Na\ S_2O_3 + 0{,}21\ Na_2SO_4 + 0{,}02\ Na_2S_2O_3 + 0{,}06\ S;$$

für das I. G.-Präparat:

$$1\ \text{Mol.-Gew.} = 0{,}39\ SO_2 + 0{,}29\ Na_2SO_3 + 0{,}57\ Na_2S_2O_3 + 0{,}18\ Na_2SO_4.$$

Wenn man diese Gleichungen bei Berücksichtigung der Zusammensetzung der Ausgangsmaterialien auf molare Verhältnisse für 100%iges Natriumhydrosulfit umrechnet, ergeben sich folgende Ableitungen:

Für das Kahlbaumpräparat unter Abzug der Verunreinigungen:

$$0{,}875\ Na_2S_2O_4 = 0{,}34\ SO_2 + 0{,}27\ Na_2SO_3 + 0{,}47\ Na_2S_2O_3 + 0{,}21\ Na_2SO_4 + 0{,}02\ Na_2S_2O_3 + 0{,}06\ S - (0{,}05\ Na_2SO_4 + 0{,}05\ Na_2SO_3)$$

und demnach auf 2 Mol umgerechnet:

$$2Na_2S_2O_4 = 0{,}78\ SO_2 + 0{,}51\ Na_2SO_3 + 1{,}07\ Na_2S\ O_3 + 0{,}37\ Na_2SO_4 + 0{,}04\ Na_2S_3O_6 + 0{,}14\ S \qquad (a)$$

und analog für das I. G.-Präparat:

$$0{,}95\ Na_2S_2O_4 = 0{,}39\ SO_2 + 0{,}29\ Na_2SO_3 + 0{,}57\ Na_2S_2O_3 + 0{,}18\ Na_2SO_3 - (0{,}02\ Na_2SO_4 + 0{,}05\ Na_2SO_3),$$

auf 2 Mol umgerechnet:

$$2\ Na_2S_2O_4 = 0{,}81\ SO_2 + 0{,}50\ Na_2SO_3 + 1{,}20\ Na_2S_2O_3 + 0{,}34\ Na_2SO_4 \qquad (b)$$

Die beiden auf 2 Mol umgerechneten Endgleichungen geben ohne weiteres noch ein klares Bild über die Grundreaktion, die bei dem Zerfall des Natriumhydrosulfits primär stattgefunden hat.

Geht man zunächst von der Annahme aus, daß 2 Mole $Na_2S_2O_4$ nach der Gleichung

$$2Na_2S_2O_4 \longrightarrow SO_2 + Na_2SO_3 + Na_2S_2O_3 \qquad (1)$$

1 Mol Thiosulfat, 1 Mol Sulfit und 1 Mol Schwefeldioxyd geliefert haben, so muß man in Betracht ziehen, daß in dem System Sekundärreaktionen stattgefunden haben.

Über die Art der Sekundärreaktion gibt die Betrachtung der beiden Gleichungen (a) und (b) im Vergleich mit der Gleichung (1) insofern Aufschluß, als sie zeigt, daß bei beiden Präparaten Schwefeldioxyd und Sulfit zu wenig gefunden wurden und Sulfat, Thiosulfat und Schwefel zu viel entstanden waren.

Das bedeutet, daß die Sekundärreaktionen auf der Wechselwirkung von SO_2 und Sulfit beruhten, und daß bei ihrer Reaktion miteinander Sulfat, Thiosulfat und Schwefel entstanden waren.

Die molaren Anteile des fehlenden SO_2 und des fehlenden Na_2SO_3 und die des zuviel gefundenen Na_2SO_4 stimmen bei den beiden Präparaten etwa überein, dagegen nicht die für Thiosulfat und Schwefel. Es müssen demnach mehrere Reaktionen zwischen Na_2SO_3 und SO_2 stattgefunden haben.

Nach den Befunden von Foerster und Hamprecht[1]) entstehen beim Erhitzen von Sulfit im Schwefeldioxydstrom Sulfat und Thiosulfat, nach Untersuchungen von E. Divers[2]) und eigenen Befunden Sulfat, Thiosulfat und Schwefel, wobei der Schwefel auch nach Foerster und Hamprecht bei der weiteren Einwirkung von SO_2 auf Thiosulfat nach der Gleichung

$$SO_2 + 2Na_2S_2O_3 = 2Na_2SO_4 + 3S \qquad (2)$$

entstehen muß.

Wir stellen uns vor, daß die Wechselwirkung von SO_2 und Na_2SO_3 analog nach den von Foerster und Hamprecht für die trockenen Pyrosulfide aufgestellten Gleichungen

$$SO_2 + Na_2SO_3 = Na_2SO_4 + SO \qquad (3)$$

verläuft unter Bildung des hypothetischen SO, daß 2 SO dann nach

$$SO + SO = S_2O_2 \qquad (4)$$

das Anhydrid der Thioschwefelsäure bilden, und dieses nach der Gleichung

$$S_2O_2 + Na_2SO_3 = Na_2S_2O_3 + SO_2 \qquad (5)$$

unter Thiosulfatbildung aus weiterem Sulfit die schweflige Säure verdrängt, da Thioschwefelsäure stärker als schweflige Säure ist. Eine nur zu Thiosulfat und zu Sulfat führende Wechselwirkung von SO_2 und Na_2SO_3 ist demnach in der Summe durch die Gleichung

$$3Na_2SO_3 + SO_2 = 2Na_2SO_4 + Na_2S_2O_3 \qquad (6)$$

wiederzugeben.

---

[1]) Foerster u. Hamprecht, l. c.

[2]) E. Divers, Journ. chem. Soc. **47** (1885), 209.

Eine Wechselwirkung von SO_2 und Na_2SO_3, die zu Sulfat und Schwefel führt, kann einmal direkt nach

$$SO_2 + 2Na_2SO_3 = 2Na_2SO_4 + S \qquad (7)$$

und außerdem indirekt nach Gleichung (6) und (2)

$$(3Na_2SO_3 + SO_2 = 2Na_2SO_4 + Na_2S_2O_3) \cdot 2 \qquad (6)$$

$$\left.\begin{array}{r} 2Na_2S_2O_3 + SO_2 = 2Na_2SO_4 + 3S \\ \hline 6Na_2SO_3 + 3SO_2 = 6Na_2SO_4 + 3S \end{array}\right\} \qquad (2)$$

in der Summe also wieder nach der Gleichung

$$SO_2 + 2Na_2SO_3 = 2Na_2SO_4 + S \qquad (7)$$

zu diesen Produkten führen.

Es sind also die Gleichungen (6) und (7)

$$SO_2 + 3Na_2SO_3 = 2Na_2SO_4 + Na_2S_2O_3 \qquad (6)$$

$$SO_2 + 2Na_2SO_3 = 2Na_2SO_4 + S \qquad (7)$$

die als Sekundärreaktionen zu berücksichtigen sind.

Was den Umfang anbelangt, in dem die Sekundärreaktionen stattgefunden haben, geben die Analysen Aufschluß.

Die Betrachtung der Ergebnisse der Zersetzungen nach den Analysengleichungen (a) und (b) zeigt, daß bei den beiden untersuchten Präparaten rund 20% SO_2 und 50% Na_2SO_3 in sekundärer Reaktion verbraucht wurden. Danach hat die Wechselwirkung von SO_2 und Sulfit in beträchtlicherem Maße stattgefunden, als nach den Befunden von Foerster und Hamprecht und eigenen Versuchen zu erwarten gewesen wäre. Diese Tatsache ist nicht verwunderlich, da sämtliche Reaktionsteilnehmer sich in statu nascendi befanden und die aus der Zerfallsreaktion gelieferte Wärme die Sekundärreaktionen begünstigte.

Die Betrachtung der Gleichung (a) zeigt, daß für das I. G.-Präparat fast nur Gleichung (6) als Sekundärreaktion in Betracht gezogen zu werden braucht. Bei dem Kahlbaumpräparat wurde weniger Thiosulfat und mehr elementarer Schwefel als bei dem I. G.-Präparat erhalten. Neben der sekundären Reaktion nach Gleichung (6) hat also noch die nach Gleichung (7) in beträchtlichem Maße stattgefunden. Wir führen dies darauf zurück, daß in seinen Verunreinigungen geringe Mengen von Wasser vorlagen, das bei der Reaktionstemperatur als Feuchtigkeit auftrat. Außerdem kann es für die Sekundärreaktionen von Bedeutung gewesen sein, daß die Versuche mit dem Kahlbaumpräparat mit etwa der doppelten

Menge Substanz wie beim I. G.-Hydrosulfit vorgenommen und Sekundärreaktionen begünstigt wurden, weil die Temperatur bei der exotherm verlaufenden Reaktion im Innern der Salzmasse von Einfluß ist, und der Temperaturausgleich nicht so schnell wie in dünner Salzschicht erfolgen kann.

Die untergeordnete Bildung von Trithionat ist in Übereinstimmung mit Foerster und Hamprecht dadurch verständlich, daß SO, das nach der Gleichung (3) oder wie im theoretischen Teil näher ausgeführt wird, direkt aus Hydrosulfit entstanden ist, in ganz untergeordnetem Maße durch Zusammenschluß mit Na_2SO_3 und SO_2 nach der Gleichung

$$SO_2 + Na_2SO_3 + SO = Na_2S_2O_5 \cdot SO = Na_2S_3O_6 \qquad (8)$$

Trithionat bildet.

Bei der Anwendung der Sekundärreaktionen (6), (7) und (8) auf die Zahlenergebnisse der Zersetzung kommt man für die beiden Präparate auf folgende Ableitungen:

Für das Kahlbaumpräparat:

$$\left.\begin{aligned} 2\,Na_2S_2O_4 = {} & 0{,}78\ SO_2 + 0{,}53\ Na_2SO_3 + 1{,}07\ Na_2S_2O_3 \\ & + 0{,}37\ Na_2SO_4 + 0{,}04\ Na_2S_3O_6 + 0{,}14\ S \end{aligned}\right\} \qquad (a)$$

$$0{,}09\ SO_2 + 0{,}27\ Na_2SO_3 = 0{,}09\ Na_2S\ O_3 + 0{,}18\ Na_2SO_4 \qquad (6_K)$$

$$0{,}10\ SO_2 + 0{,}20\ Na_2SO_3 = 0{,}20\ Na_2SO_4 + 0{,}10\ S \qquad (7_K)$$

$$0{,}04\ SO_2 + 0{,}04\ Na_2SO_3 + 0{,}04\ SO = 0{,}04\ Na_2S_3O_6 \qquad (8_K)$$

$$\begin{aligned} 2\,Na_2S_2O_4 = {} & 1{,}01\ SO + 1{,}04\ Na_2SO_3 + 0{,}98\ Na_2S_2O_4 \\ & + 0{,}01\ Na_2SO_4 + 0{,}04\ S + 0{,}04\ SO \end{aligned}$$

bzw. nach Elimination von SO auf Grund der Gleichung (4) statt $0{,}98\ Na_2S\ O_3\ 1{,}00\ Na_2S_2O_3$.

Für das I. G.-Präparat:

$$\left.\begin{aligned} 2\,Na_2S_2O_4 = {} & 0{,}81\ SO_2 + 0{,}50\ Na_2SO_3 + 1{,}20\ Na_2S_2O_3 \\ & + 0{,}34\ Na_2SO_4 \end{aligned}\right\} \qquad (b)$$

$$0{,}02\ SO_2 + 0{,}04\ Na_2SO_3 = 0{,}04\ Na_2SO_4 + 0{,}02\ S \qquad (7_I)$$

$$0{,}16\ SO_2 + 0{,}48\ Na_2SO_3 = 0{,}16\ Na_2S_2O_3 + 0{,}32\ Na_2SO_4 \qquad (6_I)$$

$$\begin{aligned} 2\,Na_2S_2O_4 = {} & 0{,}99\ SO_2 + 1{,}02\ Na_2SO_3 + 1{,}04\ Na_2S_2O_3 \\ & - 0{,}02\ Na_2SO_4 + 0{,}02\ S. \end{aligned}$$

Das bedeutet die Bestätigung der Annahme des Zerfalles von Natriumhydrosulfit nach:

$$2\,Na_2S_2O_4 = SO_2 + Na_2SO_3 + Na_2S_2O_3 \qquad (1)$$

Die Zersetzung von konzentrierten Natriumhydrosulfit-Lösungen mit konzentrierter Salzsäure

In einer Arbeit über die Zersetzung von Thiosulfat mit Salzsäure hat O. v. Deines[1]) mitgeteilt, daß beim Versetzen gesättigter Thiosulfatlösungen mit starker Salzsäure Persulfid gebildet wird, und hat das gleiche auch für konzentrierte Hydrosulfitlösungen festgestellt. Er führte in beiden Fällen die Entstehung des Persulfides auf die Umsetzung von SO mit entstehenden Zwischenprodukten zurück.

In einer Reihe qualitativer Versuche wurde für das Hydrosulfit die Abhängigkeit der Persulfidbildung von der Temperatur und der Säurekonzentration festgestellt. Außerdem wurden die Zusammensetzung des Persulfides und die daneben auftretenden Zersetzungsprodukte der hydroschwefligen Säure unter variierenden Bedingungen quantitativ bestimmt.

Versuchsteil

1. Qualitative Versuche

Beim Zusammengießen von gesättigter Natriumhydrosulfitlösungen mit konzentrierter Salzsäure entsteht, neben Schwefel und freiwerdendem Schwefeldioxyd, Persulfid. Orientierende Versuche ergaben, daß es gleichgültig ist, ob man dabei die Hydrosulfitlösung in Salzsäure gießt oder umgekehrt arbeitet. Außer mit Salzsäure ist Persulfid auch bei Anwendung anderer starker Säuren, z. B. mit Schwefelsäure und Salpetersäure, zu gewinnen.

Beim Versetzen von Hydrosulfitlösungen mit Säuren überhaupt ist die Bildung der Zersetzungsprodukte stark von der Konzentration der verwendeten Säuren abhängig. Die Abhängigkeit von der Säurekonzentration ist durch das Auftreten verschiedener Färbungen augenfällig.

Beim gelinden Ansäuern werden Hydrosulfitlösungen vorübergehend dunkelrot, dann gelb, und es fällt aus der klaren, gelben Lösung Schwefel aus. Dabei riechen die angesäuerten Hydrosulfitlösungen am Anfang nach Schwefelwasserstoff und Schwefeldioxyd; nach einiger Zeit herrscht der Geruch des Schwefeldioxydes gegenüber dem nach Schwefelwasserstoff stark vor.

Beim Zusammengießen von gesättigten Hydrosulfitlösungen mit starker Salzsäure, z. B. mit überschüssiger 2 n-HCl, tritt zuerst ebenfalls die allgemein der freien hydroschwefligen Säure zuge-

[1]) v. Deines, Z. anorg. u. allg. Chem. **177** (1928), 13, 124.

schriebene rote Farbe auf. In diesem Falle verschwindet sie aber weit schneller als beim gelinden Ansäuern. Dabei wird die Lösung nicht erst klar gelb, sondern aus der roten Lösung entsteht sogleich unter Entweichen von Schwefeldioxyd und wenig Schwefelwasserstoff eine hellgelbe Emulsion. Aus ihr bildet sich dann — durch gelindes Erwärmen begünstigt — das ölige Persulfid in klaren, gelblichen Tropfen. Bei vorsichtigem Erwärmen der Reaktionslösungen setzt plötzlich ein Knistern in ihnen ein. Es werden winzige Gasbläschen entwickelt, gleichzeitig riecht die Lösung stark nach Persulfid, und die ersten kleinen Öltröpfchen erscheinen.

Es wurde gefunden, daß beim Einlaufenlassen von konzentrierten Natriumhydrosulfitlösungen in einen Überschuß konzentrierter Salzsäure — z. B. 10 g $Na_2S_2O_4$ + 40 cm^3 H_2O in 20 cm^3 HCl konz. — auch bei guter Kühlung die rote Farbe ganz ausblieb bzw. nur gerade an der Einlaufstelle kurz sichtbar war. Auch beim umgekehrten Arbeiten, d. h. wenn die Salzsäure in die Salzlösung gegossen wurde, blieb bei gleichzeitigem Schütteln oder Rühren die rote Farbe fast ganz aus. Es erschien sofort die gelbe Emulsion, aus der dann das ölige Persulfid entstand.

Dieses Persulfid war in entsprechend stark saurer Lösung haltbar, zersetzte sich aber beim Verdünnen der Lösung langsam in Schwefel und Schwefelwasserstoff.

Das Gebiet der Bildung des öligen Persulfides läßt sich nicht exakt bestimmen, da man eine Grenze zwischen gewöhnlicher Schwefelfällung und Persulfidemulsion schlecht feststellen kann. Eine gewisse Säurekonzentration kann zur vorübergehenden Bildung kleiner Persulfidtröpfchen genügen, ohne daß sie dazu ausreicht, das Persulfid zu stabilisieren.

Es wurde gefunden, daß die Bildung des öligen Persulfides gut stattfindet, wenn man zu einer annähernd gesättigten Natriumhydrosulfitlösung so viel konzentrierte Salzsäure hinzugießt, daß der Umsetzung von einem Mol Hydrosulfit 2 Mole Salzsäure entsprechen, d. h. wenn man zu der Lösung von 10 g $Na_2S_2O_4$ in 40 cm^3 H_2O 9 cm^3 HCl konz. gießt, also demnach in etwa 2,5 normal salzsaurer Lösung arbeitet.

Bei der doppelten Menge halb so starker Salzsäure zersetzt sich das Öl bald. Ebenso findet bei Anwendung der Hälfte der entsprechenden Menge konzentrierter Salzsäure auf die gesättigte Hydrosulfitlösung — so daß auf ein Hydrosulfit nur ein HCl kommt — wohl die Bildung von öligem Persulfid statt, aber dieses ist wegen

der geringen Gesamtsäurekonzentration der Lösung nicht beständig. Außerdem beobachtet man unter diesen Bedingungen neben der Persulfidbildung Schwefelausscheidung, während bei Anwendung eines Überschusses von konzentrierter Salzsäure auf die gesättigte Lösung von einem Mol Hydrosulfit die am Schluß über dem Persulfid stehende Flüssigkeit fast klar ist.

Größere Mengen konzentrierter Salzsäure, zu gesättigten Hydrosulfitlösungen hinzugefügt, geben so lange sich zu Tropfen vereinigendes Persulfid, bis die Säurekonzentration zu groß wird, um das bei der Umsetzung gebildete Natriumchlorid zu lösen, und das auskristallisierende Salz das Zusammenfließen der entstehenden kleinen Öltröpfchen verhindert. Dies tritt ein, wenn man zu der Lösung von etwa 10 g $Na_2S_2O_4$ in 40 cm^3 H_2O mehr als 35 cm^3 HCl konz. gibt.

2. Quantitative Versuche

Die quantitativen Zersetzungsversuche von Natriumhydrosulfitlösungen wurden in etwa 3 bis 4 normal salzsaurer Lösung vorgenommen.

Sie lieferten Schwefeldioxyd und öliges Wasserstoffpersulfid, bzw. nach dessen Zersetzung Schwefel und Schwefelwasserstoff, und daneben unter gewissen Bedingungen Polythionsäuren. Es wurde gefunden, daß der bei der Zersetzung des Persulfides gebildete Schwefelwasserstoff in seiner Menge immer nur gering war. Es entstanden aus 1 Mol Hydrosulfid nur 0,05 Mol Schwefelwasserstoff, die etwa 0,45 Mol elementaren Schwefel als Persulfidschwefel lösten.

Die folgenden Versuche zeigen, daß die Polythionsäurebildung beim Erwärmen ausbleibt und die Zersetzung der hydroschwefligen Säure in der stark salzsauren Lösung so geleitet werden kann, daß, abgesehen von den minimalen Mengen Schwefelwasserstoff, die Zersetzung im wesentlichen nach der Gleichung

$$2H_2S_2O_4 = 3SO_2 + S + 2H_2O \qquad (9)$$

verläuft.

Beschreibung der Apparatur und der Ausführung der Versuche

Die quantitativen Versuche wurden im Stickstoffstrom in einer Apparatur vorgenommen, wie sie die Figur wiedergibt.

Auf den Hals des mit seitlichem Einleitungsrohr und seitlichem Abzugsrohr versehenen Reaktionskolbens war ein durch einen Hahn *C* verschließbarer Trichter aufgeschliffen, dessen Rohr bis fast zum

Boden des Kolbens reichte. In den Vorlageflaschen befanden sich etwa je 100 cm³ 2 bis 3 normale Natronlauge.

Die Versuche sind mit dem 95%igen I. G.-Hydrosulfitpräparat, dessen Zusammensetzung auf S. 343 in der Tabelle 2 angegeben ist, vorgenommen.

Etwa 5 g Substanz wurden aus einem Wägeröhrchen in den Kolben geschüttet und dann durch das Trichterrohr zum Entfernen der Luft Stickstoff durch die Apparatur geleitet; Hahn *B* war dabei geschlossen. Darauf wurden bei gutem Schütteln durch das Trichterrohr unter schwachem Stickstoffdruck 30—50 cm³ Wasser zugegeben. Da das Salz sich in der geringen Wassermenge nur sehr langsam löste, wurde das vollständige Lösen nicht abgewartet, sondern nach kurzer

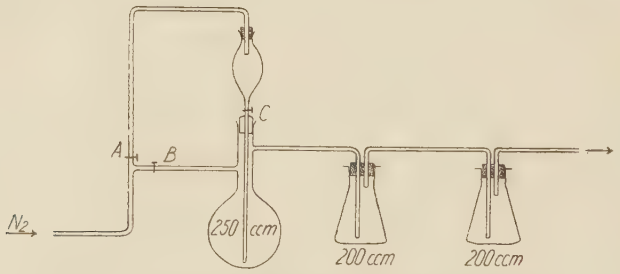


Fig. 1. Reaktionskolben mit zwei Vorlagen.

Zeit bei guter Kühlung, auf die gleiche Weise wie das Wasser, die dem gewünschten Mischungsverhältnis entsprechende Menge konzentrierte Salzsäure, etwa 10—20 cm³, hinzugefügt. Dann wurde durch Schließen des Hahnes *C* der Stickstoffstrom durch das Trichterrohr abgestellt und nur noch durch das seitliche Einleitungsrohr bei *B* ein gelinder Stickstoffstrom über die Lösung geführt, um bei der Reaktion ein Zurücksteigen der Vorlageflüssigkeit zu vermeiden. Zum vollständigen Lösen des Salzes mußte der Kolben öfters geschüttelt werden.

Bei den meisten Versuchen wurde der Reaktionskolben im Wasserbad ½—1 Std. auf einer Temperatur von etwa 40° gehalten, wobei dann die ersten klaren Öltröpfchen des Persulfides schneller erschienen und besser zusammenliefen als bei gewöhnlicher Temperatur. Nach dem Erkalten der Reaktionslösung und nach Schließen des Hahnes *B* und Öffnen von Hahn *C* wurde der Stickstoffstrom durch das Trichterrohr durch die Lösung geleitet, um alle flüchtigen Gase in die Absorptionsflaschen zu blasen. Dabei veränderte sich das ölige Persulfid nicht. Es fing erst bei der vor der Bestimmung der Zersetzungsprodukte notwendigen Verdünnung an, sich in Schwefel

und Schwefelwasserstoff zu zersetzen. Um hierbei Verluste durch Entweichen von Schwefelwasserstoff zu vermeiden, wurde, während ein schwacher Stickstoffstrom durch das seitliche Ansatzrohr ging, bei guter Kühlung durch das Trichterrohr Natronlauge zur Neutralisation zugegeben, bis die vorher schwach gelbe Farbe der Lösung in eine grüngelbe umschlug. Dabei zersetzte sich das ölige Wasserstoffpersulfid langsam. Das vorher klare Öl wurde trübe, blähte sich schwach auf, verlor seinen Glanz, und man konnte sehen, daß es in krustigen Schwefel überging. Der zuletzt vorhandene, ganz geringe Überschuß von Alkali bewirkte eine schwache Polysulfidbildung. Außerdem werden geringe Mengen von Sulfit und Thiosulfat gebildet.

Nach der Zersetzung des Öles wurde wieder Stickstoff durch das Trichterrohr geleitet, um eventuell über der Lösung liegenden, beim Verdünnen freigewordenen Schwefelwasserstoff in die Vorlagen zu bringen.

Quantitative Bestimmung der Zersetzungsprodukte

a) Untersuchung der Vorlage

Die Vorlageflüssigkeit in der ersten Flasche war ganz schwach gelb gefärbt. Die gelbe Farbe zeigte, daß Schwefelwasserstoff übergegangen war. Es war danach bei der Jodtitration der Vorlageflüssigkeiten die Fällung von elementarem Schwefel zu erwarten. Eine solche war aber nicht festzustellen, oder so minimal, daß sie besagte, daß die übergegangenen Schwefelwasserstoffmengen im Vergleich zu denen des Schwefeldioxydes so gering waren, daß sie kaum in Betracht kamen.

Bei einem Versuch wurde der übergegangene Schwefelwasserstoff-Schwefel von dem Schwefeldioxyd-Schwefel durch Fällung als Bleisulfid getrennt und jodometrisch ermittelt, daß aus einem Molekulargewicht Ausgangsmaterial nur 0,04 Mol Schwefelwasserstoff neben 1,44 Mol Schwefeldioxyd übergegangen waren. In den übrigen Fällen wurde, um keinen Schwefelwasserstoff-Schwefel zu vernachlässigen, der Gesamtschwefelgehalt der Vorlagen nach der Aufoxydation mit Bromwasser und konzentrierter Salpetersäure als Bariumsulfat bestimmt.

b) Bestimmung der im Reaktionskolben gebliebenen Bestandteile

Die Lösung in dem Reaktionskolben wurde durch Filtration von dem elementaren Schwefel getrennt. Der am Kolben haften gebliebene Schwefel wurde nach mehrmaligem Waschen mit Wasser

im Kolben belassen und dort gemeinsam mit dem auf dem Filter befindlichen elementaren Schwefel mit rauchender Salpetersäure aufoxydiert und die entstandene Schwefelsäure als Bariumsulfat bestimmt.

Von der vom elementaren Schwefel befreiten und auf 250 cm^3 aufgefüllten Reaktionslösung wurden je 25 cm^3 analysiert.

Das Sulfat wurde, wie bei der trockenen Zersetzung beschrieben, nach der Methode von Kurtenacker und Goldbach bestimmt. Die Bestimmung von Thiosulfat, Sulfit und Sulfid geschah nach der gleichen Methode jodometrisch. Es wurde das Sulfid als Zinksulfid entfernt, die Summe von Sulfit und Thiosulfat aus dem Jodverbrauch des Filtrates und der Thiosulfatgehalt aus dem Jodverbrauch nach dem Versetzen mit Formaldehyd bestimmt.

Außerdem wurde der Gesamtschwefelgehalt der Filtrate nach der Aufoxydation mit Bromwasser und Salpetersäure als Bariumsulfat bestimmt. Die Differenz von Gesamtschwefel der Lösung und der Summe von Sulfat-, Sulfit-, Sulfid- und Thiosulfatschwefel lag als Polythionatschwefel vor.

Bei den bei Zimmertemperatur vorgenommenen Versuchen lagen nach dem Abblasen der flüchtigen Produkte etwa 5—10% des Ausgangsschwefels als Polythionatschwefel vor, daneben wurden in den Lösungen der Reaktionskolben außer Sulfat minimale Mengen von Sulfid, Sulfit und Thiosulfat gefunden. Infolge der gegenseitigen Beeinflussung der Bestandteile verschwanden Sulfit und Sulfid schnell, dafür stieg der Wert für das Thiosulfat.

Beim Erwärmen auf 40° blieb die Bildung von Polythionsäuren aus.

Die Analysenergebnisse der beim Erwärmen vorgenommenen Zersetzungen sind auf 100%iges Natriumhydrosulfit umgerechnet und auf molare Verhältnisse bezogen in der Tabelle 10 angegeben.

Die Tabelle 10 zeigt, daß die auf ein Mol Natriumhydrosulfit zur Einwirkung kommenden Salzsäurelösungen in Konzentration und Menge variiert wurden: Es wurden 3—6 normale Salzsäurelösungen angewandt. Die entstandenen Zersetzungsprodukte waren von den Säurekonzentrationen unabhängig; bei den Versuchen (2) und (3) wurden bei verschiedenen Säurekonzentrationen fast gleiche Ergebnisse erhalten.

Die Tabelle bestätigt, daß die hydroschweflige Säure in stark salzsaurer Lösung im wesentlichen nach der Gleichung

$$2H_2S_2O_4 = 3SO_2 + S + 2H_2O \qquad (9)$$

zerfällt bzw. aus einem Mol hydroschwefliger Säure $1^1/_2$ Mol Schwefeldioxyd und $^1/_2$ Mol elementarer Schwefel geliefert werden.

Tabelle 10

Produkte der Zersetzung von $Na_2S_2O_4$ mit 3 bis 6 n-HCl bei etwa 40° in Molen pro Molekulargewicht

Nr.	Zusammensetzung der Ausgangslsg. 1 Mol $Na_2S_2O_4$ pro $cm^3 \cdot n$HCl	S-Gehalt der Vorlage	Elementarer Schwefel	Bestandteile der Filtrate aus den Reaktionskolben				Summe des S
				SO_4''	SO_3''	S_2O_3''	S''	
		1	2	3	4	5	6	7
1	1 : 1800 cm^3 4,3 nHCl	1,58[1])	0,42	0,00	0,01	0,01	0,01	2,06
				Sa. gef. 0,06 S				
2	1 : 1800 cm^3 3,02 nHCl	1,61	0,45	0,01	0,00	0,00	0,02	2,10
				Sa. gef. 0,04 S				
3	1 : 2660 cm^3 3,7 nHCl	1,62	0,45	0,02	0,01	0,01	0,01	2,12
				Sa. gef. 0,05 S				

Die nach der Tabelle 10 erhaltenen geringen Abweichungen von diesem Resultat sind auf zweierlei zurückzuführen:

Der gefundene Gesamtschwefel der Vorlage wurde jedesmal etwas zu hoch gefunden, weil die Sulfatfällung aus stark Natriumchloridhaltiger Lösung vorgenommen wurde.

Außerdem waren die Abweichungen durch die zu Schwefelwasserstoff führende Reaktion bedingt. Dieser ist wegen des Auftretens des Wasserstoffpersulfides von besonderem Interesse. Deshalb wurde versucht, den Wert für den gebildeten Schwefelwasserstoff zu berechnen.

Auf Grund der im theoretischen Teil entwickelten Vorstellung, daß aus je einem Mol Hydrosulfit ein Mol hypothetisches Schwefelmonoxyd frei wird, daß 2 SO in saurer Lösung nach der Gleichung

$$SO + SO = S + SO^2 \qquad (11)$$

reagieren und daß ferner SO nach der Gleichung

$$SO + S + H_2O = H_2S + SO_2 \qquad (12)$$

Schwefelwasserstoff bildet, ist man in der Lage, die Menge des Schwefeldioxydes und Schwefelwasserstoffes, die bei der Zersetzung von Natriumhydrosulfit mit starker Salzsäure entstehen, in der folgenden Weise zu berechnen:

Rechnet man, daß $2a$ SO nach der Gleichung

$$2a\,SO = a\,S + a\,SO_2 \qquad (11)$$

[1]) Es wurden 0,04 Mol H_2S und 1,51 Mol SO_2 gefunden.

reagieren und daß b SO mit b S nach der Gleichung

$$b\,SO + b\,S + b\,H_2O = b\,H_2S + b\,SO_2 \qquad (12)$$

den Schwefelwasserstoff und daneben noch weiteres SO_2 liefern, so besteht zwischen der Menge des verbrauchten SO und denen des aus ihm gebildeten H_2S und SO_2 die folgende Beziehung:

$$(2a + b)\,SO = (a + b)\,SO_2 + (a - b)\,S + b\,H_2S$$

Da außer dem freiwerdenden SO aus einem Mol Hydrosulfit ein Mol SO_2 geliefert wird, entstehen bei der Zersetzung von einem Mol Hydrosulfit im ganzen

$$[1 + (a + b)]SO_2 + (a - b)\,S + b\,H_2S$$

Die Rechnung wird jetzt für Versuch 1 der Tabelle 12 ausgeführt. Zur Berechnung der Unbekannten a und b wird als (a — b) der gefundene Wert des elementaren Schwefels (vgl. Spalte 2) und als 2a + b) die theoretische Menge 1,00 des freigewordenen SO zugrunde gelegt.

Danach sind die Größen a + b und b nach den folgenden Rechnungen festzustellen:

$$\begin{aligned} 2a + b &= 1{,}00 \\ a - b &= S_{gef.} \\ \hline 3a &= 1{,}00 + S_{gef.} \\ a &= {}^1/_3\,(1{,}00 + S_{gef.}) \\ \hline b &= {}^1/_3\,(1{,}00 + S_{gef.}) - S_{gef.} \\ a + b &= {}^2/_3\,(1{,}00 + S_{gef.}) - S_{gef.} \end{aligned}$$

Für den Versuch I der Tabelle 12 ist demnach die

H_2S-Menge pro Mol $H_2S_2O_4$ $\quad b = {}^1/_3\,(1{,}00 + 0{,}42) - 0{,}42 = 0{,}05$ Mol

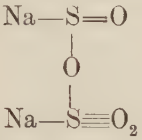
und die

SO_2-Menge pro Mol $H_2S_2O_4$: $[1 + a + b] = 1 + {}^2/_3\,(1{,}00 + 0{,}42) - 0{,}42 = 1{,}53$ Mol.

Bei dem angeführten Versuch wurden im ganzen 0,05 Mol Schwefelwasserstoff gefunden und die berechnete Summe von Schwefelwasserstoff- und Schwefeldioxyd-Schwefel 1,58 steht mit der gefundenen auch in guter Übereinstimmung.

Bei der angeführten Berechnung wurden die in dem Reaktionskolben gefundenen geringen Sulfit- und Thiosulfatmengen, insgesamt 0,03 g pro Mol $Na_2S_2O_4$ vernachlässigt. Der in dem Reaktionskolben gefundene Sulfidschwefel (vgl. Spalte 6) ist entsprechend berücksichtigt worden.

Nach den allgemein herrschenden Auffassungen von den Hydrosulfiten liegt ihnen ein Sulfitteil und ein Sulfoxylatteil zugrunde. Nach der Binz'schen Formel, die bisher allen Eigenschaften der Hydrosulfite am besten gerecht wurde, sind beide, wie es das Formelbild



zeigt, durch eine Sauerstoffbrücke verbunden.

Es gelingt aber nicht, auf diese Formel die Ergebnisse der neugefundenen trockenen Zersetzungsreaktion, bei der plötzlich in von selbst zu Ende laufender Reaktion aus 2 Molen Hydrosulfit nach der Gleichung

$$2\,Na_2S_2O_4 \longrightarrow SO_2 + Na_2SO_3 + Na_2S_2O_3 \qquad (1)$$

1 Mol Schwefeldioxyd herausgeworfen wird und 1 Mol Sulfit und 1 Mol Thiosulfat gebildet werden, zurückzuführen, denn die Formel erklärt weder eine leichte Abspaltbarkeit von SO_2, noch warum im trockenen System eine Umlagerung zu Thiosulfat stattfinden soll.

Wenn man den trockenen Zerfall des Hydrosulfitmoleküls in dem Sinne betrachten wollte, daß die Abspaltung des SO_2 der primäre Vorgang wäre, sich also vorstellen wollte, daß SO_2 in lockerer Verbindung im Molekül vorliegen würde, müßte man auf Grund der Resultate nach Gleichung (1) die Formel für das Hydrosulfit bimolekular annehmen. Dagegen sprechen aber die Befunde von Jul. Meyer, Ostwald und Jellinek[1]) in bezug auf Leitfähigkeit und Gefrierpunkte von Hydrosulfitlösungen. Das Freiwerden des SO_2 muß also als sekundärer Effekt angesehen werden.

Der Zerfall nach der Gleichung (1) wird verständlich, wenn man annimmt, daß beim Erhitzen von Natriumhydrosulfit die primär stattfindende Reaktion die Abspaltung des hypothetischen Schwefelmonoxydes ist. Denn dann ist der weitere Reaktionsverlauf so zu erklären, daß zunächst 2 SO sich zu S_2O_2, dem Anhydrid der Thioschwefelsäure, zusammenschließen, und daß dieses, da nach K. Jellinek[2]) die Thioschwefelsäure stärker

[1]) K. Jellinek, Samml. chem. u. chem.-techn. Vortr. **17** (1912), 52ff.

[2]) K. Jellinek, Samml. chem. u. chem.-techn. Vortr. **17** (1912), 122.

sauer als die schweflige Säure ist, aus der entsprechenden Menge zurückbleibenden Natriumsulfite SO_2 verdrängt. Auf diese Weise muß halb soviel SO_2 entweichen, wie SO frei wird, und der Reaktionsverlauf nach folgenden Gleichungen vor sich gehen:

$$2\,Na_2S_2O_4 = 2\,Na_2SO_3 + 2\,SO$$
$$2\,SO = S_2O_2$$
$$S_2O_2 + Na_2SO_3 = Na_2S_2O_3 + SO_2$$
$$2\,Na_2S_2O_4 = SO_2 + Na_2SO_3 + Na_2S_2O_3$$

deren Endresultat durch die Versuche bestätigt wurde.

Da die leichte Abspaltbarkeit von einem SO aus einem Molekül Hydrosulfit am besten erklärt wird, wenn man annimmt, daß SO nur in lockerer Bindung vorliegt, wird den Hydrosulfiten die Formel

$$Me^{II}\left[\begin{matrix}O\\O\end{matrix}S\begin{matrix}SO\\O\end{matrix}\right]$$

zugeschrieben, d. h. das Hydrosulfit wird als Komplexsalz im Sinne der Werner'schen Theorie aufgefaßt, so, daß SO als Neutralteil in koordinativer Bindung an Natriumsulfit angelagert ist.

Die Auffassung der Entstehung von Thiosulfat über freiwerdendes SO im trockenen System steht nicht allein da. Foerster und Hamprecht[1]) erklären in ihrer Arbeit über die trockene Zersetzung von Pyrosulfiten in der Hitze die Entstehung des auftretenden Thiosulfates auf die gleiche Weise. Sie nehmen an, daß beim Erhitzen von Pyrosulfiten auf Grund der Tendenz zur Sulfatbildung eine Zersetzung nach der Gleichung

$$K_2S_2O_5 = K_2SO_4 + SO$$

stattfindet und führen entstehendes Thiosulfat ebenfalls darauf zurück, daß 2 SO sich zu S_2O_2, dem Anhydrid der Thioschwefelsäure vereinigen, und dieses im trockenen System SO aus Sulfit verdrängt.

Den Beweis für die Richtigkeit der Foerster'schen Anschauung haben wir führen können, indem wir das Auftreten eines außerordentlich starken Reduktionsmittels nachweisen konnten. Erhitzt man nämlich Pyrosulfit mit Glycerin vom spez. Gew. 1,23, dem man einige Tropfen Indigo zugefügt hat, im Reagenzglas, so verschwindet bei längerem Kochen die blaue Farbe des Indigos. Läßt man das Reagenzglas dann einige Zeit

[1]) Foerster u. Hamprecht, l. c.

stehen, so tritt an der Oberfläche des Glycerins die blaue Farbe wieder auf.

Zwischen der Zersetzung der wasserfreien Pyrosulfite in der Hitze und dem Zerfall des trockenen Natriumhydrosulfits beim Erhitzen besteht ein grundlegender Unterschied in bezug auf ihre Reaktionsgeschwindigkeit.

Die trockene Zersetzung der Pyrosulfite wurde von Foerster und Hamprecht[1]) als stark temperaturabhängig befunden und muß es sein, da die SO-Bildung aus dem Pyrosulfitmolekül nur auf Grund einer Umlagerung erklärt werden kann, die eine beträchtliche Energiezufuhr bedingt.

Die trockene Zerfallsreaktion des Natriumhydrosulfits wurde dagegen als stark exotherme Reaktion befunden und lief immer, auch im Hochvakuum, — in diesem Falle bei der gleichen Temperatur wie sonst — explosionsartig von selbst zu Ende.

Die primäre Zerfallsreaktion des Hydrosulfitmoleküls

$$Na_2S_2O_4 = Na_2SO_3 + SO$$

ist deshalb im Gegensatz zu der Zersetzung der Pyrosulfite als eine Spaltung anzusehen, zu deren Auslösung eine gewisse Temperatur erreicht werden muß, die dann aber mit einer Energieabgabe verläuft, d. h. bei der Zersetzung des Hydrosulfitmoleküls wird das SO nicht erst durch intermolekulare Umlagerung gebildet, sondern es hat bereits als solches im Molekül vorgelegen, wie es nach der Formel $Na_2SO_3 \cdot SO$ der Fall ist, und wie es durch die Reduktionskraft bewiesen wird[2]).

Die Abspaltung von SO aus den Hydrosulfiten ist zu vergleichen mit der von SO aus den von F. Foerster und E. Vogel[3]) erhaltenen Salzen der komplexen Schwefeldioxyd-Thioschwefelsäure, die schon bei gewöhnlicher Temperatur stattfindet.

Bassett und Durrant[4]) nehmen an, daß mit dem nach Binz konstruierten Molekül der hydroschwefligen Säure noch ein zweites im Gleichgewicht bestände. Sie stellen sich vor, daß bei diesem analog wie in der Schwefeldioxyd-Thioschwefelsäure SO_2 als Neutralteil an

[1]) Foerster u. Hamprecht, l. c.

[2]) Es ist auffallend, daß die Reaktionstemperatur der Hydrosulfitzersetzung etwa den tiefsten Temperaturen entspricht, bei denen bei der Zersetzung der Pyrosulfite wesentliche Reaktionsgeschwindigkeiten festgestellt wurden.

[3]) Foerster u. Vogel, Z. anorg. Chem. **155** (1926), 161.

[4]) Bassett u. Durrant, l. c.

die hypothetische Sulfoxylsäure treten und das Molekül nach der Formel $(HO)_2S \cdot SO_2$ gebaut sei. Gegen diese Auffassung spricht folgendes:

Ein eventuell primär entstehendes Anion $SO_2'' \cdot SO_2$ müßte sich in das der eigenen Formel zugrunde liegende $SO_3'' \cdot SO$ umlagern, weil man sich SO als extrem schwache Säure vorstellen muß. Da stärkere Säuren schwächere nicht nur in Lösung, sondern wie der trockene Zerfall des Natriumhydrosulfits und die von Foerster und und Hamprecht[1]) untersuchte trockene Zersetzung der Pyrosulfite zeigten, auch im festen System verdrängen, ist dies auch innerhalb eines Moleküls anzunehmen.

Für die Komplexformel $Me^{II}[SO_3 \cdot SO]$ spricht der Unterschied zwischen Hydrosulfiten und Rongalit in bezug auf ihr Reduktionsvermögen Indigo gegenüber. Sowohl im Hydrosulfit als auch im Rongalit ist die starke Reduktionskraft der Salze auf das Vorhandensein von zweiwertigem Schwefel zurückzuführen. Der Unterschied in ihrem Reduktionsvermögen besteht darin, daß Hydrosulfitlösungen Indigo sofort reduzieren, Rongalitlösungen dagegen erst nach dem Erwärmen oder nach schwachem Ansäuern dazu befähigt werden. Daraus muß gefolgert werden, daß in beiden Salzen der reduzierende Körper in verschiedener Art gebunden vorliegt, im Hydrosulfit sofort abspaltbar und im Rongalit leicht erzeugbar,

Da es nahe liegt, sich vorzustellen, daß beim Erwärmen oder Ansäuern von Lösungen von Rongalit dessen Molekülbau in dem Sinne gelockert wird, daß SO frei wird, kann man den Unterschied in dem Reduktionsvermögen von Hydrosulfiten und Rongalit am besten in der Weise erklären, daß man die extrem hohe Reduktionskraft nicht einem Sulfoxylatteil allgemeinhin, sondern lediglich freiem SO zuschreibt. Das bedeutet aber, daß angenommen werden muß, daß dies bereits fertig als Neutralteil im Hydrosulfit vorliegt.

Es ist wahrscheinlich, daß das hypothetische SO wie alle anderen Schwefeloxyde ein saures Oxyd ist. SO kann aber auf Grund der Abnahme der Acidität von H_2SO_4 über H_2SO_3 zu H_2S nur eine sehr schwache Säure bilden, und da es nicht gelingt, deren Salze zu gewinnen, ist es, wie schon gesagt, nur als extrem schwach saures Oxyd anzusehen. Von einem solchen ist aber viel eher anzunehmen, daß es als Neutralteil in einem Salz auftritt, wie es der Formel $Na_2SO_3 \cdot SO$ entspricht, als daß es neben schwefliger Säure als gleichwertiges Teilanion wirksam ist, wie es im Sinne der Binz'schen Formel liegt.

[1]) Foerster u. Hamprecht, l. c.

Es wurde vergebens versucht, potentiometrisch eine Einwirkung von Natronlauge auf Natriumhydrosulfit im Sinne der Gleichung

$$Na_2S_2O_4 + 2NaOH = Na_2SO_3 + Na_2SO_2 + H_2O$$

festzustellen. Die geringe tatsächlich gefundene Spannungsabnahme war nur auf die Zersetzung der Hydrosulfitlösungen zurückzuführen.

Eine weitere Stütze für die Vorstellung der Konstitution der Hydrosulfite im Sinne der Formel $Me^{II}[SO_3 \cdot SO]$ wird in der Entstehung der Hydrosulfite bei der Reduktion von Bisulfitlösungen gesehen.

Die Reduktion von Bisulfitlösungen mit naszierendem Wasserstoff bleibt dann stehen, wenn sämtlicher Bisulfitschwefel als Hydrosulfitschwefel vorliegt, wenn also erst die Hälfte des 4-wertigen Bisulfitschwefels zur 2-wertigen Schwefelstufe reduziert worden ist. Das heißt: Hydrosulfit ist durch naszierenden Wasserstoff nicht weiter reduzierbar.

Andererseits fanden aber K. Jellinek und E. Jellinek[1]), daß Hydrosulfitlösungen elektrolytisch zu Thiosulfat weiter reduziert werden können, und unterphosphorige Säure und Zinnchlorür vermögen Hydrosulfitlösungen auch weiter zu reduzieren.

Versuche haben gezeigt, daß es unmöglich ist, Natriumsulfit mit Magnesium bei Gegenwart von Ammonchlorid, also mit naszierendem Wasserstoff, wesentlich zu reduzieren.

Aus diesen drei Tatsachen gemeinsam muß ersehen werden, daß nur freies SO_2 reduzierbar ist.

Danach ist der Reaktionsverlauf bei der Reduktion von Bisulfitlösungen mit naszierendem Wasserstoff folgender:

Aus zwei Molen Bisulfit wird nach der Gleichung

$$2NaHSO_3 = Na_2SO_3 + SO_2 + H_2O$$

Natriumsulfit und SO_2 geliefert. SO_2 wird zu SO reduziert und bildet mit dem nach der obigen Gleichung aus der Lösung resultierenden Natriumsulfit durch komplexe Anlagerung $Na_2[SO_3 \cdot SO]$, wobei sein Grundcharakter erhalten bleibt. Im Hydrosulfit ist eine Verbindung entstanden, die gegen weiteren Eingriff von Reduktionskraft geschützt ist. Das SO müßte von Reduktionsmitteln am ersten angegriffen werden, ist aber anscheinend dadurch geschützt, daß es an Natriumsulfit gebunden ist.

Bei der elektrolytischen Weiterreduktion von Hydrosulfitlösungen, ebenso wie bei ihrer Reduktion mit unterphosphoriger Säure oder

[1]) K. Jellinek u. E. Jellinek, l. c.

Zinnchlorür werden nur scheinbar Hydrosulfite weiter reduziert. In Wirklichkeit greift die Reduktion wieder nur an freigemachtem SO_2 an, das bei der Elektrolyse infolge geringer H-Ionenkonzentration und bei Anwendung von unterphosphoriger Säure oder Zinnchlorür durch die Einwirkung von Säuren aus den Hydrosulfiten geliefert wird, wobei die Reduktion in den beiden letzten Fällen wegen der hohen Azidität zu Schwefel und Schwefelwasserstoff führt.

Damit, daß nur freies SO_2 reduziert wird, steht in scheinbarem Widerspruch, daß im Formaldehydbisulfit sämtlicher Bisulfitschwefel mit naszierendem Wasserstoff unter Rongalitbildung zur 2-wertigen Schwefelstufe reduziert werden kann.

Diese Reduktion ist so zu deuten, daß durch Dissoziation des Formaldehydbisulfits nach den Gleichungen

$$CH_2O \cdot NaHSO_3 \rightleftarrows CH_2\!<\!\begin{matrix}OH\\SO_3'\end{matrix} + Na^{\cdot}$$

$$CH_2\!<\!\begin{matrix}OH\\SO_3'\end{matrix} \rightleftarrows CH_2O + HSO_3'$$

aus HSO_3' Schwefeldioxyd zur Reduktion geliefert wird. Das bei der Reduktion von SO_2 entstehende SO lagert sich wieder mit dem bei der Dissoziation von Formaldehydbisulfit gleichzeitig gebildeten Natriumsulfit zu $Na_2SO_3 \cdot SO$ zusammen. Das Hydrosulfit wird durch Formaldehyd in Formaldehydbisulfit und Rongalit gespalten. Auf diese Weise wird aus dem gebildeten Hydrosulfit durch Formaldehyd immer wieder Bisulfit herausgeholt und nach den obigen Dissoziationsgleichungen der Reduktion zugänglich gemacht, bis sämtlicher Bisulfitschwefel als Rongalitschwefel vorliegt.

Die von Baumann, Thesmar und Frossard[1]) festgestellte Spaltung des Natriumhydrosulfits unter Einwirkung von Formaldehyd, die nach der Gleichung

$$Na_2S_2O_4 + 2CH_2O + H_2O = CH_2O \cdot NaHSO_3 + CH_2O \cdot NaHSO_2$$

verläuft, spricht zunächst für die Formel

$$\begin{matrix}NaSO\\|\\O\\|\\NaSO_2\end{matrix}$$

[1]) Baumann, Thesmar u. Frossard, Bull. soc. ind. de Mulhouse **73** (1903), S. 183.

da sie auf einer primären Spaltung in die sauren Salze der schwefligen Säure und der Sulfoxylsäure zu beruhen scheint. Sie wurde deshalb als starke Stütze für die Binz'sche Auffassung angesehen. Sie läßt sich aber auch erklären, wenn das Natriumhydrosulfit nach der Formel $Na_2[SO_3 \cdot SO]$ gebaut ist.

Die Rongalitbildung ist dann folgendermaßen vorzustellen: Das Hydrosulfitmolekül zerfällt primär nach der Gleichung

$$Na_2SO_3 \cdot SO = Na_2SO_3 + SO \qquad (10)$$

Formaldehyd und Wasser bilden mit Natriumsulfit nach der Gleichung

$$Na_2SO_3 + CH_2O + H_2O \rightleftarrows CH_2O \cdot NaHSO_3 + NaOH$$

Formaldehydbisulfit und Natronlauge. Die weitere Entstehung von Rongalit wird darauf zurückgeführt, daß SO und NaOH mit weiterem Formaldehyd nach der Gleichung

$$CH_2O + SO + NaOH = NaHSO_2 \cdot CH_2O$$

unter Rongalitbildung reagieren.

Auf analoge Weise sind auch die von Bazlen[1]) gefundenen Umsetzungen nach den Gleichungen

a) $CH_2O + Na_2S_2O_4 + NaOH = Na_2SO_3 + CH_2O \cdot NaHSO_2$

b) $CH_2O \cdot NaHSO + 2NaHSO_3 = CH_2O \cdot NaHSO_3 + Na_2S_2O_4$

zu erklären.

Bei den Bedingungen der Gleichung (a) verbindet sich Formaldehyd mit dem aus dem Hydrosulfit frei werdenden SO und NaOH, weil infolge der Gegenwart von Alkali die Bildung von Formaldehydbisulfit nach der Gleichung

$$CH_2O + Na_2SO_3 + H_2O \rightleftarrows CH_2O \cdot NaHSO_3 + NaOH$$

zurückgedrängt wird.

Im Falle (b) entreißt Bisulfit dem Rongalit den Formaldehyd. Dabei ist anzunehmen, daß der Rest nicht als saures Salz der Sulfoxylsäure wirksam bleibt, sondern in SO und NaOH zerfällt und das System Bisulfit, Natronlauge und SO sich im Sinne der Gleichung

$$NaHSO_3 + NaOH + SO = Na_2SO_3 + SO + H_2O$$
$$= Na_2SO_3 \cdot SO + H_2O$$

umwandelt.

Auch die übrigen Reaktionen der Hydrosulfite lassen sich auf Grund der Komplexformel $Me_2[SO_3 \cdot SO]$ gut erklären.

---

[1]) Bazlen, Ber. **38** (1905), 1064—1066.

Die von Binz[1]) untersuchte Einwirkung von Polysulfiden auf Natriumhydrosulfitlösungen und auf die Lösung von Natriumhydrosulfit und Natronlauge läßt sich in einfacher Weise auf Grund der Komplexformel erklären, ohne dabei über ein hypothetisches saures Sulfit und saures Thiosulfit zu gehen. Binz fand, daß Natriumpolysulfid auf Natriumhydrosulfit stürmisch einwirkt und daß dabei unter Schwefelabscheidung Ströme von Schwefelwasserstoff entweichen. Er stellte sich vor, daß primär folgende Reaktion stattfindet:

$$\begin{array}{l} NaS{=}O \\ \quad | \\ \quad O \\ \quad | \\ NaS{\equiv}O_2 \end{array} + Na_2S_k + H_2O = \begin{array}{l} NaS \cdot SO \cdot OH \\ + \\ NaS \cdot SO_2OH \end{array} + Na_2S_{x-2}$$

Bei gleichzeitiger Anwendung von Natronlauge entstanden die Produkte der folgenden Gleichung

$$Na_2S_2O_4 + Na_2S_2 + 4\,NaOH = 2\,Na_2SO_3 + 2\,Na_2S + 2\,H_2O$$

und Binz nahm auf Grund dessen an, daß die Natronlauge auf intermediär gebildetes Thiosulfit nach folgender Gleichung zersetzend gewirkt hätte:

$$NaS \cdot SO_2 \cdot ONa + 2\,NaOH = Na_2S + Na_2SO_3 + H_2O$$

Nach eigener Ansicht läuft die Reaktion zwischen Natriumhydrosulfit und Polysulfid so, daß das Polysulfid als Oxydationsmittel mit SO in Reaktion tritt, so, daß SO_2 und H_2S gebildet werden. Die entstehende schweflige Säure setzt dann aus weiterem Polysulfid Schwefelwasserstoff unter gleichzeitiger Schwefelfällung in Freiheit, wenn sie nicht durch überschüssiges Alkali gebunden wird.

Bazlen[2]) sah in der von Bernthsen konstatierten Tatsache, daß Hydrosulfite unter der Einwirkung von Oxydationsmitteln — speziell durch 6 Jod — in Sulfat übergeführt werden, ohne daß Polythionate entstehen, eine Stütze für die Annahme der Sauerstoffbrücke zwischen Sulfit- und Sulfoxylatteil im Sinne der Binz'schen Formel. Nach der Formel $Na_2SO_3 \cdot SO$ ist die Oxydation zu Sulfat selbstverständlich, da bei der lediglich koordinierten Bindung zwischen den beiden Schwefelatomen die Entstehung von Polythionaten als Oxydationsprodukten unmöglich erscheint.

Ferner ist bei der Annahme der Komplexformel $Na_2[SO_3 \cdot SO]$ ebenso wie bei der Binz'schen Formel verständlich, warum die Oxy-

[1]) Binz, Ber. 38 (1905), 2051.

[2]) Bazlen, Ber. 38 (1905), 1067.

dation mit schwachen Oxydationsmitteln wie Ferrichlorid, Kupfersulfat und Methylenblau gerade dann stehenbleibt, wenn sämtlicher Hydrosulfitschwefel in die Sulfitstufe übergeführt, also unter Aufnahme von einem Sauerstoff nach der Gleichung

$$Na_2S_2O_4 + O = Na_2S_2O_5$$

oxydiert worden ist[1]).

Es wurde auch die von Binz[2]) festgestellte und untersuchte Umsetzung von trockenem Natriumhydrosulfat mit Dimethylsulfat noch einmal daraufhin untersucht, ob sie etwa gegen die neue Vorstellung über die Hydrosulfite spricht.

Binz fand beim Erhitzen von Natriumhydrosulfit mit Dimethylsulfat bei 70° Kristalle von methylschwefelsaurem Natrium. Bei weiterem Erhitzen stellte er das Entweichen von Dimethylsulfid und Dimethyldisulfid und bei 200° das Auftreten von Dimethylsulfon als Sublimat fest.

Er nahm an, daß das Dimethylsulfat auf Hydrosulfit veresternd wirkte und der Hydrosulfitester sich unter dem Einfluß der Hitze anders verhielt wie gewöhnliches Natriumhydrosulfit. Dieser Auffassung wird zugestimmt.

Daneben glaubte Binz annehmen zu müssen, daß im Hydrosulfit schon bei 70° eine Zersetzung nach der Gleichung

$$2Na_2S_2O_4 = Na_2S_2O_5 + Na_2S_2O_3$$

eingeleitet würde.

Damit stehen die Befunde bei der Untersuchung der trockenen Zersetzung von Natriumhydrosulfit in der Hitze unter Luftabschluß insofern im Widerspruch, als bei 70° und auch bei 100° und selbst im Hochvakuum vor dem Eintritt der bei etwa 190° liegenden Reaktionstemperatur keine Schwefeldioxydentwicklung festgestellt werden konnte, die nach der für die trockene Zersetzung entwickelten Theorie die notwendige Folge der Entstehung von Thiosulfat sein müßte.

Eigene Versuche zeigten, daß beim Erhitzen von Natriumhydrosulfit mit Dimethylsulfat unter Luftabschluß unbeeinflußt von der Gegenwart von Dimethylsulfat und seiner untergeordneten veresternden Einwirkung auf das Hydrosulfit bei etwa 190° als Hauptreaktion die gleiche Zerfallsreaktion einsetzte, wie sie beim Erhitzen von reinem Natriumhydrosulfit stattfindet. Außerdem zeigten Versuche, daß die Entstehung von Dimethylsulfid und Dimethylsulfon

---

[1]) Jellinek, Samml. chem. u. chem.-techn. Vortr. **17** (1912), 4ff.

[2]) Binz, Ber. **37** (1904), 3549.

auch auf die Einwirkung von Dimethylsulfat auf entstehendes Thiosulfat zurückgeführt werden können. Dadurch sind die von Binz gefundenen Ergebnisse mit den Befunden beim trockenen Zerfall des reinen Natriumhydrosulfits in Einklang zu bringen. Sie können daher als Stütze für die Vorstellung, daß das Natriumhydrosulfit nach der Formel $Na_2[SO_3 \cdot SO]$ gebaut ist, angesehen werden.

Versuche zur Untersuchung der Zersetzung von Natriumhydrosulfit beim Erhitzen mit Dimethylsulfat

Es wurden $^1/_{50}$ Mol 95%iges Natriumhydrosulfit mit etwa der gleichen Gewichtsmenge Dimethylsulfat unter Luftabschluß im schwachen Stickstoffstrom am absteigenden Kühler mit einer leeren und zwei mit Natronlauge gefüllten Flaschen als Vorlage im Ölbad schnell erhitzt. Ebenso wie beim Erhitzen des reinen Hydrosulfitpräparates und auch genau bei der gleichen Temperatur, bei 190°, setzte plötzlich heftige Schwefeldioxydentwicklung ein und hörte schnell von selbst wieder auf. Gleichzeitig ging ein öliges Destillat über, das in der leeren Vorlageflasche aufgefangen wurde.

Die quantitative Analyse der alkalischen Vorlage ergab, daß für ein Molekulargewicht Hydrosulfitpräparat 0,77 Mol SO_2 entwickelt wurden, und die Jodtitration der Lösung des Rückstandes nach Kurtenacker und Goldbach[1]) ergab, daß im Rückstand von einem Molekulargewicht Hydrosulfit 0,15 Mol Sulfit und 0,05 Mol Thiosulfat entstanden waren.

Es war also unbeeinflußt von der Gegenwart von Dimethylsulfat bei 190° anscheinend der gleiche Zerfall des Natriumhydrosulfits vor sich gegangen wie beim Erhitzen der reinen Substanz. Nach den Analysenbefunden war mehr SO_2 entstanden als beim Erhitzen des reinen Hydrosulfits, und zwar an Stelle der theoretischen 0,5 Mol aus einem Molekulargewicht 0,77 Mol SO_2. Dafür wurde im Rückstand fast kein Thiosulfat gefunden. Es wurde daher von den mehr entstandenen 0,27 Mol SO_2 zunächst angenommen, daß sie aus dem entstehenden Thiosulfit unter Einwirkung von Dimethylsulfat entstanden seien.

Darum wurden zur Feststellung des Verhaltens von Thiosulfat Dimethylsulfat gegenüber $^1/_{50}$ Mol wasserfreies Natriumthiosulfat mit etwa der gleichen Menge Dimethylsulfat in der gleichen Weise wie vorher das Hydrosulfit bis auf 200° erhitzt. Dabei ging Schwefel-

[1]) Kurtenacker u. Goldbach, l. c.

dioxyd und etwas öliges Destillat über. Die Jodtitrationen der alkalischen Vorlagen und des Rückstandes ergaben, daß auf diese Weise aus einem Molekulargewicht wasserfreiem Natriumthiosulfat 0,38 Mol SO_2 entwickelt worden waren und im Rückstand noch 0,2 Mol unzersetztes Natriumthiosulfat und 0,2 Mol Sulfit vorlagen. Bei der Zersetzung von 0,8 Molen Thiosulfat wurden also 0,4 Mol SO_2 entwickelt. Demzufolge entsprachen einem Mol Thiosulfat 0,5 Mol Schwefeldioxyd. — Da nach den Befunden beim trockenen Erhitzen von einem Molekulargewicht Natriumhydrosulfit 0,5 Mol Thiosulfat gebildet werden, müßte diesen bei der Einwirkung von Dimethylsulfat die Entwicklung von 0,25 Mol SO_2 entsprechen und im ganzen $0{,}5 + 0{,}25 = 0{,}75$ Mol freiwerdende SO_2 gefunden werden. Die tatsächlich gefundenen 0,77 Mol stehen damit in hinreichender Übereinstimmung.

Außer dem Mehrgehalt an flüchtigem Schwefeldioxyd und dem Fehlen von Thiosulfat unterscheiden sich die zersetzten Reaktionsmassen von reinem Natriumhydrosulfit einerseits und dem Gemich von Natriumhydrosulfit und Dimethylsulfat andererseits auch durch den viel geringeren Gehalt von Sulfat im letzteren Falle. Demnach ist der aus dem Thiosulfat bei der Umsetzung mit Dimethylsulfat übriggebliebene Rest mit Sulfit in Reaktion getreten, wobei es dahingestellt bleiben soll, wie er zu Schwefel, Sulfid, Disulfid und Sulfon geführt haben kann.

Es handelte .sich ferner darum, festzustellen, wie die Formel $Me_2[SO_3 \cdot SO]$ den Zerfallsreaktionen des Hydrosulfits in wäßriger und in sauren Lösungen entspricht.

Die Zersetzung wäßriger Hydrosulfitlösungen nach der Gleichung

$$2\,Na_2S_2O_4 + H_2O = 2\,NaHSO_3 + Na_2S_2O_3 \qquad (1a)$$

ist als Folge der primären Abspaltung von SO aus dem Hydrosulfitmolekül anzusehen. Ebenso wie bei der trockenen Zersetzung vereinigen sich 2 SO in wäßriger Lösung zu dem Anhydrid der Thioschwefelsäure, und diese verdrängt die entsprechende Menge schweflige Säure. Danach ist der Reaktionsverlauf bei der wäßrigen Zersetzung der folgende:

$$2\,Na_2S_2O_4 = 2\,Na_2SO_3 + 2\,SO \qquad (10)$$

$$2\,SO = S_2O_2 \qquad (4)$$

$$S_2O_2 + H_2O = H_2S_2O_3 \qquad (4a)$$

$$H_2S_2O_3 + 2\,Na_2SO_3 = Na_2S_2O_3 + 2\,NaHSO_3 \qquad (5a)$$

$$2\,Na_2S_2O_4 + H_2O = 2\,NaHSO_3 + Na_2S_2O_3 \qquad (1a)$$

Da geringe Mengen von Alkali auf Hydrosulfitlösungen konservierend wirken, findet die Abspaltung von SO bei Verminderung der H-Ionenkonzentration langsamer statt.

Danach ist zu erwarten, daß die SO-Abspaltung in saurer Lösung noch schneller vor sich geht, wie in neutraler Lösung. Dies wird durch den schnellen Zerfall von Hydrosulfiten in saurer Lösung bestätigt.

Beim Ansäuern von Hydrosulfitlösungen tritt die bekannte rote Farbe auf, die allgemein der freien hydroschwefligen Säure zugeschrieben wird.

Die hydroschweflige Säure ist eine starke Säure. Sie kommt nach K. Jellinek[1]) in ihrer Azidität der Schwefelsäure nahe. Diese starke Säure dürfte nicht durch schwächere Säuren aus ihren Salzen vertrieben werden. Trotzdem färben schwache Säuren Hydrosulfitlösungen tiefrot. Die schweflige Säure gibt besonders intensiv rote Lösungen, die lange beständig sind, wie es auch von Bassett und Durrant mitgeteilt wurde.

Der Vorgang beim Ansäuern und die Entstehung der freien hydroschwefligen Säure wird bei der Formel $Me_2[SO_3 \cdot SO]$ folgendermaßen aufgefaßt: Jede Säure vermag den leicht beweglichen Neutralteil SO loszulösen. Dann kann die Säure auf den restlichen Sulfitteil unter Freimachen von Schwefeldioxyd einwirken. Durch Zusammentritt von SO_2, SO und Wasser nach der Gleichung

$$SO_2 + SO + H_2O = H_2S_2O_4$$

entsteht dann vorübergehend die freie hydroschweflige Säure und damit die rote Farbe. Bei einem Überschuß von Schwefeldioxyd wird nach dem Massenwirkungsgesetz die rote Farbe stabilisiert.

In verdünnt saurer Lösung zeigt SO ebenso wie im trockenen System wie in wäßriger Lösung die Tendenz, durch Zzsammenschluß mit einem zweiten SO das Anhydrid der Thioschwefelsäure zu bilden. Daß beim schwachen Ansäuern Thioschwefelsäure entsteht, wird dadurch bewiesen, daß die anfangs rote klare Lösung vorübergehend die gelbe Farbe der von Foerster und Vogel[2]) gefundenen Schwefeldioxyd-Thioschwefelsäure annimmt. Erst aus der klaren gelben Lösung setzt dann die Schwefelfällung ein.

Über die Vorgänge in konzentriert sauren Lösungen geben die Ergebnisse der im Versuchsteil beschriebenen Untersuchung der Zer-

---

[1]) K. Jellinek, Samml. chem. u. chem.-techn. Vortr. **17** (1912), 122.
[2]) Foerster u. Vogel, l. c.

setzung von konzentrierten Hydrosulfitlösungen mit starker Salzsäure Aufschluß.

Die Versuche der Tabelle 10 S. 25 zeigen, daß in stark saurer Lösung die Zersetzung so geleitet werden kann, daß, abgesehen von der Bildung von minimalen Mengen Schwefelwasserstoff die Zersetzung von einem Mol hydroschwefliger Säure 3 Mol Schwefeldioxyd und 1 Mol Schwefel liefert.

Die Bildung von Thioschwefelsäure nach der Gleichung

$$2\,SO + H_2O = S_2O_3'' + 2H' \qquad (4a)$$

kann in stark saurer Lösung nicht stattfinden, da infolge der hohen Azidität ihr Gleichgewicht ganz zur Seite des Zerfalls verschoben ist.

Unter diesen Bedingungen führt die Reaktion von 2 SO miteinander in einer Autooxydations- und Autoreduktionsreaktion zu Schwefel und Schwefeldioxyd.

Die Zersetzung der hydroschwefligen Säure läuft daher in stark saurer Lösung im wesentlichen nach den folgenden Gleichungen

$$4H^{\cdot} + 2S_2O_4'' = 2SO_2 + 2SO + 2H_2O \qquad (10)$$

$$SO + SO = S + SO_2 \qquad (11)$$

$$\overline{4H^{\cdot} + 2S_2O_4'' = 3SO_2 + S + 2H_2O} \qquad (9)$$

Der entstehende Schwefel bildet vielleicht unter diesen Bedingungen mit den geringen Mengen gleichzeitig entstehenden Schwefelwasserstoffes Persulfid, weil der Grad der Azidität dem Existenzgebiet des öligen Persulfides entspricht.

Schwefelwasserstoff wird sowohl beim schwachen Ansäuern als auch beim Versetzen mit konzentrierter Säure in Hydrosulfitlösungen in geringen Mengen immer schnell gebildet. Seine Entstehung wird darauf zurückgeführt, daß SO bzw. dessen Hydrat als Reduktionsmittel Schwefel gegenüber wirkt, und daß beide nach der Gleichung

$$SO + S + H_2O = H_2S + SO_2 \qquad (12)$$

reagieren. Der zu dieser Reaktion notwendige Schwefel wird entweder aus entstehender Thioschwefelsäure nach der Gleichung

$$H_2S_2O_3 = H_2SO_3 + S \qquad (13)$$

oder direkt aus SO nach der Gleichung

$$SO + SO = S + SO_2 \qquad (11)$$

geliefert.

Nach der Gleichung

$$SO + S + H_2O = H_2S + SO_2 \qquad (12)$$

kann nur äußerst wenig Schwefelwasserstoff gebildet werden, denn wie die Vorgänge in der WACKENRODER'schen Lösung und die von DEBUS, RASCHIG, RIESENFELD, FOERSTER und HEINZE[1]) vorgenommenen Untersuchungen zeigen, liegt das Gleichgewicht der Reaktion sehr weit links. Die Analysenergebnisse der Zersetzung der gesättigten Hydrosulfitlösungen mit starker Salzsäure besagen, daß aus einem Mol hydroschwefliger Säure nur etwa 0,05 Mol H_2S gebildet werden (vgl. Tabelle 12, Anm.)[2]).

Dadurch, daß beim Versetzen von Hydrosulfitlösungen mit Säuren SO_2 und SO frei werden, und weil H_2S gebildet wird, auch dadurch, daß Schwefelwasserstoff und Schwefeldioxyd aufeinander einwirken können, sind die Bedingungen für die Bildung von Polythionsäuren gegeben.

Die Versuche zeigten, daß Polythionsäuren in beträchtlichem Maße gebildet wurden, wenn die Reaktionslösungen nicht erwärmt wurden, d. h. wenn nicht dafür gesorgt wurde, daß das freie Schwefeldioxyd aus der Lösung herausging.

Außer durch Wechselwirkung von SO und SO_2 können Polythionsäuren beim Zerfall von $Na_2[SO_3 \cdot SO]$ in stark saurer Lösung auch allein aus SO entstehen, wenn 5 SO sich zu S_5O_5, dem Anhydrid der Pentathionsäure zusammenschließen, analog wie es sich RASCHIG[3]) bei der Darstellung von Pentathinsäure aus stark sauren Thiosulfatlösungen bei -10^0 vorstellt. Diese Bildung von Pentathionsäure wurde beim Erwärmen der Reaktionslösungen ebenfalls vermieden.[4])

Auf Grund der Vorstellung, daß die Hydrosulfite nach der Formel $Me_2[SO_3 \cdot SO]$ gebaut sind, waren folgende Eigenschaften zu erwarten:

Erstens mußte nach der Formel $Me_2[SO_2 \cdot SO]$ der Grundcharakter des Sulfits in den Hydrosulfiten erhalten bleiben. Durch sämtliche

[1]) ABEGG-AUERBACH, Handbuch d. anorg. Chem. IV, 1, S. 542ff.

[2]) Die Befunde stehen in Einklang mit der Ansicht von FOERSTER [Z. anorg. u. allg. Chem. 177 (1929), 54], daß beim Einwirken von Bisulfit auf Sulfhydrat intermediär gebildetes SO mit überschüssigem H_2S äußerst schnell nach der Gleichung

$$SO + H_2S = 2S + H_2O$$

reagiert, wenn man sie sich als Summe der Reaktionen

$$\begin{aligned} SO + SO &= S + SO_2 \\ H_2S + SO_2 &= SO + S + H_2O \\ \hline SO + H_2S &= 2S + H_2O \end{aligned}$$

vorstellt.

[3]) RASCHIG, Schwefel- und Stickstoffstudien, S. 284.

[4]) Die Bildung von Pentathionsäure aus $Na_2S_2O_4$ wird eine folgende Arbeit behandeln.

Reaktionen der Hydrosulfite, die auf den Sulfitteil des Moleküls zurückzuführen sind, kann die zugrunde liegende schweflige Säure quantitativ aus dem Hydrosulfitmolekül gewonnen bzw. verbraucht werden.

Zweitens verlangt die Theorie von Abegg und Bodländer[1]), daß durch die Anlagerung des Neutralteiles SO in das Anion des Moleküles die Azidität der zugrunde liegenden Säure, in diesem Falle der schwefligen Säure, erheblich gesteigert wird. Nach K. Jellinek kommt, wie gesagt, die Azidität der hydroschwefligen Säure der der Schwefelsäure nahe, während die der schwefligen Säure ganz bedeutend geringer ist.

Drittens muß der Neutralteil SO aus dem Molekül leicht abzuspalten sein. Darauf beruht der Reaktionsverlauf beim trockenen Zerfall von $Na_2S_2O_4$ und bei seinen nassen Zersetzungen.

Viertens geben die Reaktionen des Hydrosulfits Aufschluß darüber, was dem hypothetischen SO für Reaktionen zuzuschreiben sind:

SO ist ein sehr starkes Reduktionsmittel.

Es hat das Bestreben, durch Autooxydation und Autoreduktion nach der Gleichung

$$SO + SO = S + SO_2 \qquad (11)$$

Schwefel und SO_2 zu bilden und reagiert in diesem Sinne in sehr stark sauren Lösungen bei gleichzeitigem Erwärmen fast vollständig.

SO ist ein extrem schwach saures Oxyd, hat aber das Bestreben, durch Zusammenschluß mit SO_2 starke Säuren zu bilden.

Durch Zusammenschluß von 2 SO entsteht im trockenem System und in neutraler und schwachsaurer Lösung Thioschwefelsäure. Durch Polymerisation von 5 SO wird in stark saurer Lösung in der Kälte Pentathionsäure gebildet. Danach ist zu erwarten, daß SO die Tendenz zur Bildung starker Säure auch in alkalischer Lösung besitzt. Weil überall da, wo auf Grund alkalischer Schwefelhydrolyse SO bzw. Sulfoxylat zu erwarten wäre, Thiosulfat entsteht, wird die Voraussetzung bestätigt.

Durch Zusammenschluß von SO und Pyrosulfit bzw. pyroschweflige Säure entsteht Trithionat bzw. Trithionsäure.

Bei der Anlagerung von SO an Sulfite entstehen die Hydrosulfite entsprechend der Formel $Me_2[SO_3 \cdot SO]$. Sie sind die einzigen Salze, in denen der Grundcharakter des hypothetischen SO erhalten bleibt, d. h. in denen es keine Umlagerung erfährt.

[1]) Abegg u. Bodländer, Z. anorg. Chem. 20 (1899), 453.

Zusammenfassung.

1. Es wurde eine exotherme Zerfallsreaktion des Natriumhydrosulfits im trockenen System gefunden.

Die Reaktion setzt bei etwa 190° plötzlich ein und läuft unter Wärmeabgabe schnell von selbst zu Ende.

Die quantitative Untersuchung ergab, daß der Zerfall nach der Gleichung

$$2\,Na_2S_2O_4 \longrightarrow SO_2 + Na_2SO_3 + Na_2S_2O_3 \qquad (1)$$

vor sich geht, und daß pro Mol $Na_2S_2O_4$ 10 350 Cal geliefert werden.

2. Für die einzelnen Phasen des trockenen Zerfalls werden folgende Gleichungen aufgestellt:

$$2\,Na_2S_2O_4 = 2\,Na_2SO_3 + 2\,SO \qquad (10)$$

$$2\,SO = S_2O_2 \qquad (4)$$

$$S_2O_2 + Na_2SO_3 = Na_2S_2O_3 + SO \qquad (5)$$

$$2\,Na_2S_2O_4 = SO + Na_2SO_3 + Na_2S_2O_3 \qquad (1)$$

3. Die nasse Zersetzung von Natriumhydrosulfit mit 3 bis 6 normaler Salzsäure wurde quantitativ untersucht.

Die Untersuchung führte zu folgenden Ergebnissen:

a) Beim Arbeiten bei Zimmertemperatur liefert die Zersetzung Schwefeldioxyd, öliges Wasserstoffpersulfid und Polythionsäuren.

b) Bei etwa 40° kann sie so geleitet werden, daß nur Schwefeldioxyd und öliges Wasserstoffpersulfid und keine Polythionsäuren entstehen.

Die im Persulfid enthaltenen Schwefelwasserstoffmengen sind sehr gering. Im Mittel entstehen aus 1 Mol Natriumhydrosulfit 0,05 Mol Schwefelwasserstoff.

Bei Ausschaltung der Wasserstoffpersulfid liefernden Nebenreaktionen ergibt sich, daß die hydroschweflige Säure beim Erwärmen nach

$$2\,H_2S_2O_4 = 3\,SO_2 + S + 2\,H_2O \qquad (9)$$

zerfällt.

4. Der Zersetzung des Natriumhydrosulfits mit starker Säure beim Erwärmen werden folgende Reaktionen zugrunde gelegt:

a) Die Spaltung von

$$H_2S_2O_4 \text{ in } H_2SO_3 + SO \qquad (10)$$

b) die Autooxydation und Autoreduktion von SO nach

$$SO + SO = S + SO_2 \qquad (11)$$

c) die Reaktion von SO und S nach der Gleichung

$$SO + S + H_2O = H_2S + SO_2, \qquad (12)$$

wobei die letztere in sehr untergeordnetem Maße in Betracht kommt.

5. Auf Grund der Zerfallsreaktion (1) im trockenen System wird für die Hydrosulfite die Formel

$$Me_2[SO_3 \cdot SO] \quad \text{bzw.} \quad Me^{II}\begin{bmatrix} O & & SO \\ O & S & O \end{bmatrix}$$

aufgestellt.

6. Mit dieser Formel werden sämtliche Reaktionen der Hydrosulfite in Einklang gebracht.

7. Auf Grund der Vorstellung, daß die Hydrosulfite nach der Formel $Me_2[SO_3 \cdot SO]$ gebaut sind, werden aus ihren Reaktionen die Haupteigenschaften abgeleitet, die dem hypothetischen SO zuzuschreiben sind.

Dem Hauptlaboratorium der J. G. Farbenindustrie in Ludwigshafen sind wir für die Lieferung von 1 kg Natriumhydrosulfit (95%) zu Danke verpflichtet.

Lebenslauf.

Ich, Gertrude Elstner, Tochter des Ingenieurs Ottomar Elstner und seiner Ehefrau Jenny geb. Kessler, bin am 31. März 1902 in Gelnhausen geboren. Dort besuchte ich von Ostern 1909 bis Ostern 1912 die Mittelschule, darauf in Berlin-Treptow von Ostern 1912 bis Ostern 1917 das Lyzeum, und dann bis Ostern 1922 die Staatliche Elisabeth-Studienanstalt (Oberrealschule), an der ich das Reifezeugnis erhielt. Meine chemischen Studien begann ich im Wintersemester 1924 an der Friedrich-Wilhelms-Universität zu Berlin. Hier bestand ich 1926 das I., im Winter 1927/28 das II. Verbandsexamen. Ich fertigte dann im Physikalisch-Chemischen Institut der Universität Berlin unter der Leitung von Herrn Dr. O. von Deines meine Promotionsarbeit an.

Während meiner Studienzeit habe ich bei folgenden Herren Professoren Vorlesungen gehört und mich an praktischen Übungen beteiligt: Marckwald, Schlenk, Freundlich, Riesenfeld, Rona, Paneth, Thoms, Bodenstein, Simon, Kornfeld, Pringsheim, Wehnelt, Westphal, Ladenburg, Wertheimer, Maier, Dessoir, Köhler, Kniep.